Grundlagen
der
physikalisch-chemischen Petrographie

von

Dr. H. E. Boeke †
weil. ord. Professor der Mineralogie und Petrographie
an der Universität Frankfurt a. M.

Zweite Auflage neu bearbeitet von

Wilhelm Eitel
in Königsberg i. Pr.

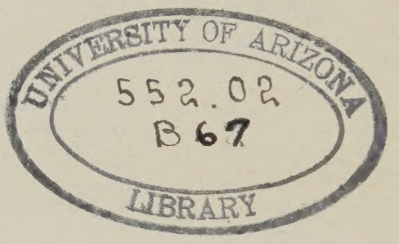
„Wo nach leitenden Ideen das Studium chemischer Verbindungen erweitert wird, kann auch aus den engen Räumen unserer Laboratorien sich ein helles Licht über das weite Feld der Geognosie, über die große unterirdische, Gestein bildende und Gestein umwandelnde Werkstätte der Natur verbreiten."

Alexander von Humboldt,
Kosmos, I, 1845, S. 268

Mit 277 Textfiguren und 5 Tafeln

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1923

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright 1923, by Gebrüder Borntraeger in Berlin



Druck von E. Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin

Printed in Germany

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage

In den letzten Jahren ist für die petrographische Forschung in der nach physikalisch-chemischen Grundlagen arbeitenden experimentellen Methode ein neues Hilfsmittel entstanden. In kurzer Zeit sind bei den von diesem Standpunkte aus gemachten Untersuchungen viele Tatsachen festgestellt, welche auf die Genese der Gesteine angewandt werden konnten. Weiterhin hat die Übertragung der Gesetzmäßigkeiten der theoretischen oder physikalischen Chemie auf Fragen der Gesteinskunde schon in vielen Fällen zu neuen allgemeinen Gesichtspunkten geführt. Wirft man einen Blick in die neueren petrographischen Werke, die sich nicht hauptsächlich mit Gesteinsbeschreibung befassen, so fällt es auf, daß über die Probleme der Gesteinsgenese die größte Meinungsverschiedenheit herrscht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt nicht weit: man ist auf Deduktionen angewiesen bei Naturereignissen, die durch eine große Anzahl möglicher Faktoren bedingt sind, ohne daß man ihren Wirkungsbereich sicher abschätzen kann. Je nachdem der eine oder der andere Faktor mehr in den Vordergrund gerückt wird, muß auch die Theorie anders ausfallen. Es ist die Aufgabe der synthetischen, induktiven Richtung der Gesteinsforschung, durch genaue systematische Untersuchungen festzustellen, welche Wirkungen jedem einzelnen dieser Faktoren (wie stoffliche Zusammensetzung, Temperatur, Druck, Zeit, elektrische Ströme, Kapillarität usw.) zuzuschreiben sind.

Ich habe mich in dem vorliegenden Buche bemüht anzugeben, was nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse von dem erwähnten Gesichtspunkte aus als sicher betrachtet werden kann. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß auf den meisten Gebieten der Petrographie nur die ersten Anfänge der induktiven Forschung gemacht worden sind, die vielfach im Vergleich zu der Entfernung des Endziels und der Größe der Aufgabe nur als Tastversuche bezeichnet werden können. Es ließ sich in vielen Fällen nur das bringen, was mir als ein Programm der zukünftigen synthetisch-petrographischen Forschung vorschwebt. Daher konnte auch von der Bildung der eigentlichen Gesteine aus dem so verwickelt zusammengesetzten Magma noch wenig die Rede sein. Die

45321

Erforschung der hier herrschenden Verhältnisse wird erst die Krönung des Gebäudes darstellen, dessen Fundamente eben gelegt wurden.

Natürlich können viele Vorgänge, die in der Erdrinde zur Bildung und Umbildung der Gesteine führten, im Laboratorium niemals nachgeahmt werden und auch bei den Versuchen, diese Prozesse physikalisch-chemisch zu erklären, werden oft „mehr Unbekannte als Gleichungen" vorliegen, was eine eindeutige Lösung unmöglich macht. Gleichwohl darf man zuversichtlich hoffen, daß auch in diesen Fällen durch die zielbewußte Anwendung der genannten Methode ein neues Licht auf das überaus reiche Tatsachenmaterial, das im Laufe von mehr als einem Jahrhundert durch petrographische Arbeit gesammelt wurde, fallen wird. Auf viele Fragen, die heutzutage im Brennpunkte des petrographischen Interesses stehen, wie die der magmatischen Differentiation, der Beziehung von Alkali- und Alkalikalkgesteinen, von Ganggefolge und Hauptgestein, kann die physikalisch-chemische Betrachtungsweise aus Mangel an sicheren Daten jedoch jetzt noch keine Antwort geben.

Für den in den nachfolgenden Seiten behandelten Zweig der Naturforschung ist der Name „Petrographie" wohl zu eng geworden. Wenn man trotzdem den bewährten Ratschlag „keinen neuen Most in alte Schläuche zu fassen" nicht beachtet, so kann man Widerspruch für wahrscheinlich halten. Werden aber, wie es hier geschieht, die längst erkannten Probleme der Gesteinsentstehung bloß auf eine grundsätzlich andere Weise als bisher der Lösung näher gebracht, so würde die Einführung einer neuen Bezeichnung nur eine Verschleierung des Wesentlichen bedeuten. Es ist meine Überzeugung, daß für die Gesteinskunde in dem heutigen Stadium ihrer Entwicklung die experimentell-synthetische Forschung am allermeisten nötig ist. —

Frankfurt a. M., im März 1915.

H. E. Boeke

Vorwort zur zweiten Auflage

Die vorliegende Neubearbeitung des Werkes war dem Unterzeichneten eine innere Verpflichtung, gegeben durch das Gefühl unauslöschlicher Dankbarkeit gegen den verewigten Lehrer und Freund. Es fiel mir als Aufgabe zu, das Gedächtnis des Unvergeßlichen zu ehren in seinem schönsten Werke, es auszubauen und zu gestalten in denjenigen Teilen, welche seinerzeit noch Neuland waren, nun aber bereits im Mittelpunkte der systematischen Erforschung stehen. Dem Unterzeichneten war es vergönnt, die Richtlinien zu erkennen, in denen BOEKE sein Werk ausbauen wollte, und in diesen fortzuschreiten bemühte er sich nach Kräften. Den großen Erfolgen der synthetischen Forschungen der letzten Jahre gerecht zu werden war freilich nicht ganz leicht; denn wer die Erschwerung der Literaturbeschaffung durch die Kriegszeit wie der Unterzeichnete erfahren hat, zumal er sich zur Pflicht machte, nur im Original eingesehene Arbeiten aufzunehmen, wird ihm wohl eine Lücke hier oder dort wohlwollend nachsehen. —

Wesentlich umgearbeitet wurden die Darstellungen der speziellen Schmelzgleichgewichte. Hier machte der Herausgeber den Versuch, eine allgemeine natürliche Klassifikation der Systeme durchzuführen, von der er eine wesentliche Erleichterung des Gebrauches des Buches auch als Nachschlagewerk erwartet. Die figürliche Wiedergabe der Zustandsdiagramme wurde zu gleichem Zwecke tunlichst vervollständigt, ältere fehlerhafte Diagramme völlig ersetzt, zahlreiche neue eingefügt. Den Grundgedanken BOEKES, die Darstellung vom Einfachen zum Komplizierten systematisch durchzuführen, glaube ich nun verwirklicht zu haben.

In dem einleitenden Teile wurde besondere Aufmerksamkeit der Besprechung von Mehrstoffgleichgewichten, vor allem den ternären, zugewendet; hier glaubte ich durch eine breitere Darstellung des Gegenstandes das Verständnis dem Studierenden erleichtern zu müssen.

In dem Abschnitt über pegmatitische und pyrohydatogene Bildungen wird man einige Ergänzungen finden, welche der Herausgeber einfügte, um dem Leser die Spezialstudien in NIGGLIS Monographie über die leicht-

flüchtigen Magmenbestandteile vorzubereiten. Auch bei hydrothermalen Untersuchungen hat der Herausgeber einzelne neuere Arbeiten ausführlicher berücksichtigt.

Eingreifende Veränderungen erfuhren die Abschnitte über die Kalisalzlagerstätten und die Gesteinsmetamorphose. Hier wurden die neueren Anschauungen der Einschmelzungsvorgänge in den metamorphen Salzen ausführlich dargelegt, und besonders das Kapitel „Kristalline Schiefer" erfuhr eine fast völlige Neubearbeitung, auf Grund der metallographischen Erfahrungen an kaltbearbeiteten Werkstücken. Hier war es Aufgabe des Herausgebers, mit zahlreichen fehlerhaften älteren Annahmen über die Dynamometamorphose aufzuräumen, aber auch, entgegen Boekes Verfahren in der ersten Auflage, ausführlicher auf diejenigen Theorien einzugehen, welche experimentell am ehesten gestützt werden können. Vor allem kam es darauf an, das Interesse der Petrographen und Geologen zu lenken auf die schönen Untersuchungen, welche G. Tammann und seine Schüler über Kaltreckung und Rekristallisation gemacht haben, und so auch den theoretischen Arbeiten W. Schmidts weitere Anhänger zu gewinnen.

Herausgeber hatte lange geschwankt, ob der besondere Charakter dieses Buches, auch in der vorliegenden Neubearbeitung, nicht sachlich die Einführung des Titels „Physikalisch-chemische Grundlagen der Mineralogie und Petrologie" rechtfertigte. Der Wunsch, Boekes Werk als solches aber mit seiner ursprünglichen, von ihm selbst gewählten Überschrift dennoch zu behalten, gab hier den Ausschlag. Im Texte allerdings stellte sich an allen betreffenden Stellen der Unterzeichnete auf den Standpunkt, daß die allgemeine genetische Deutung der Probleme einer praktischen Petrographie uns bereits jetzt zu einer höheren Stufe der Kenntnis von den Gesteinen führt, welche wir analog zur Mineralogie eben als die Petrologie bezeichnen.

Zu großem Danke bin ich einer Reihe von Fachgenossen verpflichtet, welche mir freundlichst ihre Ansichten zu manchen Anfragen und Plänen geäußert haben, oder mich anregten durch Hinweise auf wichtige Literatur. Besonderen Dank schulde ich dem Herrn Verleger für seine unermüdlichen Bemühungen, in diesen schwierigen Zeitläuften das Buch so vortrefflich auszustatten. Herrn Dr. R. Glaessner danke ich für die eifrige und sorgsame Unterstützung beim Lesen der Korrekturen sowie bei der Anfertigung der Register. —

Königsberg i. Pr., im März 1922.

Wilhelm Eitel

Inhaltsangabe

Seite

Einleitung und Arbeitsplan 1

A. Allgemeiner Teil. Homogene und heterogene Gleichgewichte . . . 3

I. Mineralische Einstoffsysteme 7

1. Mineralschmelzpunkte 7
2. Die Messung hoher Temperaturen 12
3. Die Erzeugung hoher Temperaturen im Laboratorium 19
4. Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck 22
5. Mangelhafte Gleichgewichtseinstellung. Überhitzung und Unterkühlung 26

II. Die Eigenschaften der Silikatschmelzen 32

1. Innere Reibung und Diffusion 32
2. Oberflächenspannung 35
3. Elektrische Leitfähigkeit 37
4. Galvanische Polarisation 41
5. Konzentrationsketten bei Silikatschmelzen 42
6. Weitere Methoden zur Untersuchung des Molekularzustandes von Silikatschmelzen 43
7. Der Einfluß der Schwerkraft und Zentrifugalkraft auf die Zusammensetzung von Schmelzen 44
8. Dichtemessungen bei hohen Temperaturen 46

III. Umwandlungen (Modifikationsänderungen) der Mineralien . 48

1. Die Bestimmung von enantiotropen Umwandlungspunkten 59
2. Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Druck. Die Umwandlungskurve 62

IV. Die genetische Bedeutung der Schmelzpunkte und Umwandlungen der Mineralien der Eruptivgesteine. 67

V. Die kalorischen Eigenschaften der Mineralien 71

1. Bildungswärme und Reaktionswärme. 71
2. Spezifische Wärme 75
3. Schmelz- und Umwandlungswärme 79
4. Das NERNSTsche Wärmetheorem 81

VI. Mineralische Zweistoffsysteme 85

1. Die Schmelzpunktserniedrigung in verdünnten Schmelzen 85
2. Eutektikum, kongruent und inkongruent schmelzende binäre Verbindungen 87
3. Die genetische Bedeutung des Eutektikums 96
4. Isomorphie und Mischkristallbildung 99
5. Isopolymorphie 111
6. Reaktionen und Umwandlungen im festen Zustande 114
7. Beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande 119

Seite

VII. Mineralische Dreistoffsysteme 120
1. Die Darstellung der Zusammensetzung. Schwerpunktsbeziehung . . 121
2. Das ternäre Eutektikum 123
3. Weitere ternäre Kristallisationserscheinungen ohne Mischkristallbildung 125
4. Mischkristalle in Dreistoffsystemen 134
5. Umwandlungen in ternären Mischkristallen 146
6. Beschränkte Mischbarkeit in flüssigen ternären Phasen 147
VIII. Vierstoffsysteme. 148
Anhang: Reziproke Salzpaare 153
IX. Mehrstoffsysteme. Allgemeines über Paragenesis und Succession 157

B. Systematischer Teil.

I. Die wesentlichen Komponenten der mineralogisch-petrologisch wichtigsten Schmelzfluß- (Magma-) Systeme 161
II. Übersicht über die magmatisch wichtigen Systeme 164
a) Die mineralischen Einstoffsysteme 164
SiO_2 164; Al_2O_3 173; Fe_2O_3 173; MgO 174; CaO, K_2O, Na_2O 175; H_2O, TiO_2, ZrO_2 175
Elementare Einstoffsysteme 176
Au, Pt-Metalle 176; C 178
b) Mineralische Zweistoffsysteme 183

SiO_2-Al_2O_3 . 183	SiO_2-MnO . . 196	Fe_2O_3-TiO_2 . 207
SiO_2-Fe_2O_3 . 185	SiO_2-Li_2O . . 198	FeO-TiO_2 . . 207
SiO_2-FeO . . 185	SiO_2-BeO . . 198	MgO-CaO . . 208
SiO_2-MgO . . 186	Al_2O_3-Fe_2O_3 . 199	MgO-TiO_2 . . 208
SiO_2-CaO . . 191	Al_2O_3-FeO . 199	CaO-TiO_2 . . 208
SiO_2-K_2O . . 195	Al_2O_3-MgO . 199	CaO-P_2O_5 . . 209
SiO_2-Na_2O . . 195	Al_2O_3-CaO . 200	MnO-TiO_2 . . 209
SiO_2-TiO_2 . . 195	Al_2O_3-Li_2O . 203	Fe-Ni . . . 209
SiO_2-ZrO_2 . . 195	Fe_2O_3-FeO . 203	Fe-S 213
SiO_2-P_2O_5 . . 196	Fe_2O_3-MgO . 206	Fe-C 215
SiO_2-BaO . . 196	Fe_2O_3-CaO . 206	Fe-P 216

c) Mineralische Dreistoffsysteme 216

SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 . . . 216	SiO_2-MgO-MnO 249
SiO_2-Al_2O_3-FeO 216	SiO_2-CaO-TiO_2 249
SiO_2-Al_2O_3-MgO 216	SiO_2-CaO-P_2O_5 249
SiO_2-Al_2O_3-CaO 218	SiO_2-CaO-MnO 250
SiO_2-Al_2O_3-K_2O 221	SiO_2-CaO-Li_2O 250
SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 228	SiO_2-TiO_2-MnO 250
SiO_2-Al_2O_3-Li_2O 231	Al_2O_3-FeO-MgO 251
SiO_2-Al_2O_3-BeO 233	Fe_2O_3-FeO-MgO 251
SiO_2-Fe_2O_3-K_2O 233	Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO . . . 251
SiO_2-Fe_2O_3-Na_2O 234	Al_2O_3-MgO-CaO 251
SiO_2-FeO-MgO 234	CaO-P_2O_5-Ca(Cl, Fl)$_2$ . . 253
SiO_2-FeO-CaO 236	CaO-P_2O_5-SO_3, CO_2, H_2O . 255
SiO_2-FeO-MnO 236	MgO-P_2O_5-$MgFl_2$ . . . 255
SiO_2-MgO-CaO 236	PbO-P_2O_5-Pb(Cl, Fl)$_2$ usw. 256

d) Mineralische Vierstoffsysteme 256

SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO . . 256	SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-CO_2, SO_3
SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O . . 261	usw. 271
SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Na_2O . . 266	CaO-P_2O_5-$CaCl_2$-$CaFl_2$ . . 271
SiO_2-Al_2O_3-K_2O-BaO . . 271	

Seite

e) Mineralische Fünfstoffsysteme 272
SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-Na_2O 272 | SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO-Na_2O 275
SiO_2-Al_2O_3-CaO-K_2O-Na_2O 276
f) Über polynäre Mineralien 277
Die Pyroxenmineralien 278
Die Amphibolgruppe 283
Die Glimmergruppe 286
Die Granatgruppe 289
Die Turmalingruppe 294
Die Epidotgruppe 297
Die Melilithgruppe im Sechsstoffsystem SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-CaO-Na_2O 298
Die Cancrinitgruppe 300
Die Skapolithgruppe 302
g) Polynäre Systeme aus Silikaten und Sulfiden 303

C. Die magmatische Mineralbildung unter dem Einfluß der flüchtigen Bestandteile 306

A. Die Gase des Magmas 306
I. Die Natur der flüchtigen Bestandteile des Magmas 306
II. Die Löslichkeit von Gasen in Schmelzen 311
III. Gasgleichgewichte 314
1. Reaktionsgeschwindigkeit 314
2. Die Gleichgewichtskonstanten 316
3. Die Änderung des Gleichgewichts mit Temperatur und Druck . . 319
4. Chlor nebst Wasserdampf in den vulkanischen Exhalationen . . . 320
5. Gasgleichgewichte bei hohem Druck 321
6. Gasgleichgewichte mit festen Stoffen 322
7. Mineralbildung durch Sublimation 323

B. Die pegmatitische, pyrohydatogene und hydrothermale Phase der Magmenerstarrung 326
I. Einleitung 326
II. Die Eigenschaften des Wassers bei hoher Temperatur . . . 329
III. Allgemeines über die Mineralbildung in Systemen mit flüchtigen Komponenten 332
1. Zweistoffsysteme mit einer flüchtigen Komponente. Die ptx-Raumfigur 333
2. Zweistoffsysteme mit einer flüchtigen Komponente. Die pt-Beziehung 335
3. Isobare Siedeerscheinungen in Zweistoffsystemen mit einer flüchtigen Komponente 337
4. Zwei- und Dreistoffsysteme mit zwei flüchtigen Komponenten . . 339
5. Kritische Erscheinungen 342
6. Beispiele 347
7. Die Erhöhung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes durch aufgelöste Stoffe 348
8. Binäre Verbindungen bei flüchtigen Komponenten 349
9. Mischkristallbildung bei flüchtigen Komponenten 350
10. Kritische Erscheinungen in ternären Systemen 351
IV. Synthetische Vorversuche über pneumatolytische und pyrohydatogene Mineralbildung (ohne Anwendung von höherem Druck) 354
1. Kryolith und Verwandte 355
2. Andere Halogenide 356

Seite

3. Borate 357
4. Carbonate, Titanate, Silikate, Aluminate usw. 357
5. Lamprite 360

V. Die hydrothermale Synthese 371

VI. Löslichkeit der häufigeren Produkte der hydrothermalen Mineralbildung 380

VII. Änderung der Löslichkeit wenig löslicher Salze mit Temperatur und Druck 389

VIII. Löslichkeit und Korngröße 392

IX. Succession und Paragenesis der hydrothermalen Erze und der Kluftmineralien im Allgemeinen 393

X. Die Zeolithe 395

XI. Die Einwirkungen von Salzlösungen auf Tonerdesilikate bei Temperaturen von 100 bis 200° 404

D. Die Mineralbildung durch Verwitterung 408

Grundzüge der Kolloidmineralogie 408

1. Die verschiedenen Arten der Verwitterung 408
2. Die chemische Verwitterung 410
3. Der kolloidale Zustand der Mineralien 413

E. Die Mineralbildung durch Sedimentation 430

I. Wachstum und Auflösung von Kristallen in einem wässerigen Medium 430

1. Kernbildung und Wachstumsgeschwindigkeit 430
2. Oberflächenspannung fester Körper 434
3. Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit. Kristalltracht . . . 435
4. Die sogenannte Kristallisationskraft 436
5. Auflösung und Auflösungsgeschwindigkeit 438
6. Die angeblichen Löslichkeitsunterschiede verschiedener Kristallflächen 440
7. Kristallographischer Abbau durch Auflösung 441

II. Kalkstein und Dolomit 442

1. Die verschiedenen Modifikationen des Calciumkarbonats 442
2. Dolomit 448
3. Mischkristalle der Karbonate von Ca, Mg, Fe und Mn 451

III. Die Salzlagerstätten 453

1. Einleitung 453
2. Die Kristallisation von wässerigen Elektrolyt-Lösungen im elektroneutralen Gleichgewicht 455
   Reziproke Salzpaare 464
3. Mischkristallbildungen bei den Salzmineralien. Leonit und Astrakanit, Glaserit als Mischkristalle 479
4. Mitberücksichtigung des Calciums 481
5. Anwendung der VAN'T HOFFschen Untersuchungen auf das Naturvorkommen. Die Metamorphose des Salzgebirges 487
6. Die Nebengemengteile 497

F. Metamorphose der Gesteine 511

1. Allgemeines 511
2. Der Stofftransport bei den metamorphen Vorgängen 514
3. Thermometamorphose von reinem Kalkstein und Dolomit 516

Seite

4. Thermometamorphose der Gesteinsreihe zwischen Kalk und Dolomit einerseits, Tonschiefer und Sandstein andererseits 521
Thermometamorphose und Reduktion von Sulfiden 525
5. Kontaktmetamorphose mit Stofftransport 525
6. Die kristallinen Schiefer 528
Der einseitige Druck und seine dislokationsmetamorphen Wirkungen 531
Die Struktur der kristallinen Schiefer als Folge der Deformationserscheinungen 535

Anhang 546

Berichtigungen und Ergänzungen 548

Sachregister 551

Autorenregister 564

Mineralienregister 577

Einleitung und Arbeitsplan

Die physikalisch-chemische Mineralogie behandelt die Anwendung der Lehren und Methoden der physikalischen oder allgemeinen Chemie auf das Studium der Bildung und des Verhaltens der Mineralien. Auf das engste hängt damit die Zielbestimmung der physikalisch-chemischen Petrologie zusammen, welche die Entstehung und die Umbildung der Mineralassoziationen, die wir kollektiv Gesteine nennen, zu ergründen versucht. Es gibt wohl kaum ein Kapitel der allgemeinen Chemie, das nicht auch zur Klärung der hier einschlagenden Fragen benutzt werden könnte. Bis jetzt harren noch viele Gebiete der sehr ausgedehnten physikalisch-chemischen Wissenschaft der Anwendung in mineralogischer und petrologischer Hinsicht, insbesondere sind die dahingehörigen Untersuchungen über die Thermochemie und Elektrochemie der Mineralien in den allerersten Anfängen. In dem vorliegenden Buche haben wir uns bemüht, nur solche Ergebnisse der allgemeinen Chemie zu besprechen, die auf minerogenetische Fragen in dem oben festgestellten Sinne schon Anwendung gefunden haben oder eine solche für die nächste Zukunft verheißen. Dementsprechend mußte der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten ein breiter Platz eingeräumt werden. Wiederum im Interesse der Beschränkung wurden thermodynamische Betrachtungsweisen, die zur Aufdeckung der Gleichgewichtsbeziehungen so wertvoll gewesen sind, fast völlig fortgelassen, und nur die fertigen Ergebnisse zur weiteren Anwendung auf minero- und petrogenetische Fragen benutzt.

Bei der Einteilung war zunächst zu entscheiden, ob eine vorwiegend physikalisch-chemische Betrachtung oder mehr eine solche vom genetischen Gesichtspunkte aus gewählt werden sollte. Der Herausgeber hat sich entschlossen, den in der ersten Auflage dieses Buches eingeschlagenen Weg nur in der Anordnung des speziellen Stoffes wesentlich zu ändern, im übrigen aber den genetischen Gesichtspunkt in den Vordergrund zu rücken. Theoretische Auseinandersetzungen und Angaben über die Untersuchungsmethoden sind an den betreffenden Stellen eingefügt. In dieser Weise wird sich auch der mehr rein mineralogisch und petrographisch Geschulte wohl mit besonderem Interesse dem Studium dieses jüngsten Gebietes innerhalb seines Faches widmen.

Die Mehrzahl der Mineralien und ihre Vergesellschaftungen in den Gesteinen sind in letzter Linie magmatischen Ursprungs. Als Leit-

gedanke der Behandlung galt daher, das Magma bei seiner Abkühlung und bei der allmählichen Änderung seiner Erstarrungsprodukte zu verfolgen. Hier bietet sich wiederum die Wahl zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Behandlungsweisen des Stoffes, die auch bei den bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete zur Geltung gekommen sind. Sie können als die deduktive oder analytische Methode und die induktive oder experimentell-synthetische bezeichnet werden. Nach der ersten Methode geht man von den Eigenschaften der fertig vorliegenden Gesteine aus und sucht durch die Anwendung physikalisch-chemischer Prinzipien ihre Entstehung zu erforschen. Bei der induktiven Methode dagegen untersucht man experimentell zunächst das Verhalten der einfachsten Bestandteile der Gesteine unter genau bekannten äußeren Bedingungen (Zusammensetzung, Temperatur, Druck usw.) und schreitet allmählich vom Einfachen zum Mannigfaltigen. Die Ergebnisse werden jedesmal mit den Vorkommnissen der Natur verglichen. Schon die wenigen exakten Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß das Verhalten der Mineralien namentlich bei hoher Temperatur viel zu verwickelt ist, um aus dem Endergebnis bei gewöhnlicher Temperatur die Vorgeschichte deduzieren zu können. Auch abgesehen von dem allgemeinen Vorzug induktiver Methoden in der Naturwissenschaft, kann man in dem besonderen Falle der Mineral- und Gesteinsforschung nur auf diesem Wege zu sicheren Daten gelangen. Es war daher von vornherein klar, daß eine physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie nur auf der Basis der induktiven, experimentell-synthetischen Behandlungsart aufgebaut werden konnte.

Allgemeiner Teil

Homogene und heterogene Gleichgewichte

Ein chemisches System, d. h. eine Anzahl zusammengebrachter reaktionsfähiger Stoffe, befindet sich im Gleichgewicht, wenn es ohne äußeren Anlaß seinen Zustand auf unbeschränkte Zeit nicht ändert und in allen seinen Teilen gleiche Zustandsgrößen (Druck, Temperatur usw.) besitzt. Ein solcher Zustand wird als stabil bezeichnet.

So wäre ein nur aus Schwefel und Sauerstoff im stoechiometrischen Verhältnis des Schwefeltrioxyds bestehender vulkanischer Dampf im chemischen Gleichgewicht, wenn er bei 600° 76,3 Vol.-% SO_3, 15,8 % SO_2 und 7,9 % O_2 enthält[1]).

Im Sinne der kinetischen Auffassung der chemischen Systeme, nach welcher diese aus sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegenden Teilchen aufgebaut sind, setzen sich im Falle des chemischen Gleichgewichtes in der Zeiteinheit ebensoviele Teilchen in einer Richtung wie in der entgegengesetzten um. In molekularem Sinne findet daher eine fortwährende Änderung des Zustandes statt, während die unseren Messungen zugängliche Gesamtheit von Teilchen in einem stabilen Zustande erscheint.

Derartige Gleichgewichte können nun in homogenen oder heterogenen Systemen herrschen. Ein heterogenes System ist aus verschiedenen Phasen aufgebaut, wobei unter diesen die durch Grenzflächen voneinander getrennten nebeneinander bestehenden festen, flüssigen oder gasförmigen Zustände des Systems verstanden sind[2]). Ein System aus nur einer Phase heißt homogen. Ein Beispiel möge diese Begriffe erläutern.

In dem einfachen (Einstoff-)System H_2O zeigt es sich, daß hier höchstens drei Phasen, Eis, Wasser und Dampf koexistieren können, wenn die Temperatur dem Schmelzpunkte des Eises, der Druck der Wasserdampftension bei dieser Temperatur entspricht. Bei höherem, aber sonst beliebigem Druck sind nur zwei Phasen, Eis + Wasser, möglich.

---

[1]) Vgl. M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 1905, 384.

[2]) Nach W. Gibbs; H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterog. Gleichgew. I, 1901, 6, 11.

Eine vereinfachte Bearbeitung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf der von Gibbs gegebenen Grundlage s. bei E. D. Williamson und G. W. Morey, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1918, 49—59.

Eine ungesättigte wässerige Kochsalzlösung bildet in dem Zweistoffsystem H_2O-NaCl eine einheitliche Phase; die gesättigte Lösung in Berührung mit dem festen Salz stellt ein System aus zwei gesonderten Phasen dar; ist z. B. bei Atmosphärendruck und einer ganz bestimmten Temperatur noch Eis mit der gesättigten Lösung und festem Salze als „Bodenkörper" im Gleichgewichte, so sind drei Phasen vorhanden; ist schließlich der äußere Druck gleich der Wasserdampfspannung der an Salz und Eis gesättigten Lösung, so kommt als vierte Phase endlich der Wasserdampf hinzu. Hiermit ist die Zahl der möglichen koexistierenden Phasen dieses Systems erschöpft. Diese Zahl ist nach dem angeführten Beispiel abhängig von der Zusammensetzung („Konzentration") der Lösung, von der Temperatur und vom Druck. Erst wenn die Zusammensetzung nicht beliebig gewählt wird, sondern der Sättigungskonzentration (bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck) entspricht, vermehrt sich die Anzahl der möglichen Phasen um eine; die erst ungesättigte Lösung von beliebiger Konzentration ist durch den Verzicht auf die freie Wahl der Konzentration in ein Zweiphasensystem Salz + gesättigte Lösung übergegangen. Wird auch die freie Wahl der Temperatur aufgegeben, so sind drei Phasen, Eis + Salz + gesättigte Lösung, möglich, und schließlich können vier Phasen (unter Hinzutreten der Dampfphase) koexistieren, wenn die letzte „Freiheit", die Wahl des Druckes, verloren geht. Es besteht also ein einfacher Zusammenhang zwischen der Zahl der Phasen und der Zahl der „Freiheiten".

Um diese Beziehung zahlenmäßig auszudrücken, muß für den Grad der Mannigfaltigkeit eines Systems ein neuer Begriff, derjenige der Komponenten eingeführt werden. Komponenten sind die unabhängig veränderlichen Bestandteile eines Systems (GIBBS, BAKHUIS ROOZEBOOM). So bildet das Wasser mit Eis und Wasserdampf ein System aus einer Komponente (H_2O). Die oben betrachtete Salzlösung dagegen besteht aus zwei Komponenten (H_2O und NaCl).

Zwar können in der Lösung assoziierte Moleküle und Ionen vorhanden sein; falls sich aber das für ihre Konzentration gültige Gleichgewicht herstellt, können diese Bestandteile dem System nicht willkürlich zugefügt werden. Ihre Mengen sind „abhängig veränderlich" und richten sich nach den nur beliebig wählbaren Mengen Salz und Wasser im System.

Wie viele Komponenten man in einem System annehmen muß, ist manchmal von äußeren Umständen abhängig, wie sich wieder am besten an Hand eines Beispiels zeigen läßt. Wasserstoff und Sauerstoff reagieren bei hoher Temperatur miteinander unter Bildung von Wasserdampf, wobei sich ein bestimmtes Gleichgewicht herstellt zwischen den Mengen H_2, O_2 und H_2O (vgl. später Abschn. C, Kap. III). Vermehrt man die Menge Wasserstoff,so ändert sich auch die Wasserdampfmenge, bis wiederum Gleichgewicht erreicht ist. Von den drei Molekülarten ist also die Menge der einen von der Menge der beiden anderen abhängig, das System besteht nur aus zwei Komponenten, es ist binär. Bei tiefer Temperatur dagegen findet die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff so langsam statt, daß man praktisch eine beliebige Mischung der drei Stoffe darstellen kann. Das System muß also in diesem Falle als aus drei Komponenten aufgebaut, als ternär angesprochen werden. Es ist aber nur pseudoternär, weil die größere Mannigfaltigkeit des Systems auf dem Fehlen einer Gleichgewichtseinstellung beruht. Gerade das Studium derartiger Pseudosysteme hat in neuester Zeit zu merkwürdigen Ergebnissen geführt, die weiter unten (S. 57) besprochen werden sollen. Setzt man richtige Gleichgewichtsbildung voraus, so ist es meist nicht schwer, die Zahl der Komponenten zu ermitteln.

Auf thermodynamischem Wege gelingt es nach dem Vorgange von W. GIBBS leicht, eine einfache allgemein gültige Beziehung zwischen der Anzahl koexistierender

Phasen, der Komponenten und der Freiheiten abzuleiten. Wir benutzen dazu den Begriff des thermodynamischen Potentials, und definieren dieses (ζ) als eine Funktion der inneren Energie ε eines Systems, der Temperatur, T, und Entropie, η, sowie des Potentiales äußerer Kräfte, im Sinne der Gleichung $\zeta = \varepsilon - T\eta + \pi \cdot v$. So ist das thermodynamische Potential einer gegebenen komplexen Phase eine Funktion der Konzentration der Komponenten in ihr, der Temperatur τ und des Druckes π; sind m_n ($n = 1, 2, 3 \ldots$) die Mengen der Komponenten, so ist das partielle Differential des thermodynamischen Potentials in bezug auf Änderungen der Massen der Komponenten $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial m_n}\right)_{\pi, \tau}$ als molekulares Potential μ_n der bezüglichen Komponente zu kennzeichnen, und es ist $\zeta = \sum_{m=1}^{m=n} m_n \cdot \mu_n$. Sind die n Komponenten des Systems in den Konzentrationen c_n über die p Phasen des Systems verteilt, so daß eine jede derselben etwas von einer jeden Komponente enthielte — was im Grenzfalle anzunehmen durchaus erlaubt ist —, so haben wir mit Einschluß der Zustandsvariabeln π und τ unter Berücksichtigung der Beziehung $\sum_1^n c_n = 1$ im ganzen $2 + (n - 1)\,p$ unabhängige Variable zur Kennzeichnung des jeweiligen Zustandes in dem System zu bestimmen. Die Gleichgewichtsbedingung läßt sich nach dem eingangs Bemerkten so formulieren, daß nicht nur Gleichheit der Temperatur und des Drucks in allen Teilen des Systems erforderlich, sondern daß auch bei einer Vermehrung einer Phase auf Kosten einer anderen die Gesamtänderung des thermodynamischen Potentiales $d\zeta = \sum_1^n \mu_n dm_n = 0$ wird. Das Potential besitzt also im Falle des Gleichgewichtes den kleinsten möglichen Wert. $\sum_1^n dm_n$ ist aber selbst gleich 0, weil doch das System nach dem Satz von der Massenerhaltung keine Änderung seiner Masse bei den in ihm sich abspielenden Reaktionen erfahren darf, und es ergibt sich daraus, daß im Gleichgewicht auch die molekularen Potentiale $(\mu_n)_p$ der n Komponenten in den p Phasen untereinander gleich sein müssen.

Für jede der n Komponenten bestehen nun $(p - 1)$ unabhängige Beziehungen zwischen den verschiedenen molekularen Potentialen, von der Form $\mu_n = f(\tau, \pi, c_n)$, insgesamt also $n \cdot (p - 1)$ Relationen zwischen $2 + (n - 1)\,p$ Variabeln. Es bleiben somit $2 + (n - 1)\,p - n\,(p - 1) = n + 2 - p = F$ Möglichkeiten, d. h. „Freiheiten" noch übrig, den Zustand des Systems durch beliebig gewählte Bestimmungsgrößen zu variieren.

In der Beziehung $F = n + 2 - p$ ist die Gibbssche Phasenregel enthalten. In Worten sei sie so zum Ausdruck gebracht: Die Summe der Anzahl von Phasen und Freiheiten ist gleich der Komponentenzahl vermehrt um 2.

Diese Regel hat den Anstoß dazu gegeben, daß die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten besonders von H. W. Bakhuis Roozeboom und nach ihm von zahlreichen Forschern zu einem streng systematischen und wichtigen Teil der physikalischen Chemie ausgebildet wurde. Wesentlich für die Verwendung der Phasenlehre zum Studium heterogener Gleichgewichte ist der Umstand, daß viele ihrer Schlußfolgerungen von molekular-kinetischen Betrachtungen unabhängig sind, und weiterhin, daß die Gleichgewichte durch die absolute und relative Menge jeder

Phase nicht beeinflußt werden, vorausgesetzt, daß Kapillarkräfte zwischen den einzelnen Phasen vernachlässigt werden können.

Allerdings muß gegen eine Überschätzung der Bedeutung der Phasenregel an sich für die Förderung naturwissenschaftlicher Erkenntnisse gewarnt werden (vgl. VAN'T HOFF, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 1892, 4252, und namentlich W. NERNST, Theoret. Chem. 1913, 660). Eine ähnliche Übertreibung findet sich auch bei V. M. GOLDSCHMIDT (Zentralbl. f. Min. **1912**, 574); besonders geringen Wert hat die Phasenregel naturgemäß bei der Erforschung der Mineralbildung in metamorphen Gesteinsprovinzen. Sie bietet ein (allerdings gerade oft in der Mineralogie versagendes) Klassifikationsprinzip, das uns ohne exakte, experimentell zu gewinnende Gleichgewichtsdaten nur wenig nützen könnte.

Ein System ohne Freiheit, also mit der maximalen Zahl von koexistierenden Phasen, wird als invariant bezeichnet. Ist eine Freiheit vorhanden, so nennt man das System monovariant, bei mehreren Freiheiten bezw. di-, trivariant usw.[1]).

Überträgt man die Phasenregel auf die Mineralführung eines Gesteins, wie es neuerdings besonders von V. M. GOLDSCHMIDT[2]) getan wurde, so besagt sie, daß bei n Komponenten, beliebiger Temperatur und beliebigem Druck höchstens n Mineralien in dem Gestein vorhanden sein können. Bei einer bestimmten Temperatur (Umwandlungspunkt eines der Mineralien z. B., oder einer Temperatur, bei welcher zwei Mineralien unter Bildung eines dritten aufeinander reagieren) kann die Phasenzahl auf $n + 1$ steigen. Hat außerdem der Druck einen ganz bestimmten Wert, so wäre durch das Zusammenfallen von zwei Umwandlungspunkten bezw. Reaktionstemperaturen eine Zahl der festen Phasen von $n + 2$ möglich. Allgemein genommen, ist die Zahl der Mineralien in einem Gestein also höchstens gleich der Komponentenzahl, immer in der Voraussetzung eines vollständig ausgebildeten Gleichgewichts.

Indessen ist es wenig wahrscheinlich, daß die Druck- und Temperaturbedingungen invarianter Gleichgewichte in natürlichen Systemen auf längere Zeit sich einstellten, Mineralbildung unter diesen stattfände. Den wahrscheinlichsten Verhältnissen der natürlichen Minerogenesis entsprechen vielmehr ziemlich weite Spielräume der Druck- und Temperaturgrößen, also divariante Gleichgewichte mit n Phasen.

Für die Verschiebung eines Gleichgewichts durch Änderung der äußeren Bedingungen besteht eine allgemeine Regel, die oft als das Prinzip von LE CHATELIER bezeichnet wird, aber wohl schon aus dem achtzehnten Jahrhundert stammt (LAVOISIER und LAPLACE[3]). Sie läßt sich kurz in die Worte fassen: Die Reaktion gegen eine äußere Ursache ist derart, daß die Ursache dadurch aufgehoben wird.

[1]) So behandelt F. A. H. SCHREINEMAKERS in Publikationen der Proceed. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. seit Bd. **18**, 1915 fortlaufend allgemein die mono- und divarianten Gleichgewichte.

[2]) V. M. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **71**, 1911, 313.

[3]) Für historische Angaben vgl. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterog. Gleichgew. I, S. 38ff.

Einige Beispiele auf uns naheliegendem Gebiete mögen den Satz erläutern:

1. Führt man dem S. 3 erwähnten Gemisch aus Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff Wärme zu, so bildet sich mehr Dioxyd und Sauerstoff, weil die Dissoziation des Schwefeltrioxydes unter Wärmebindung verläuft. Läßt man umgekehrt das Gemisch sich abkühlen, so vermehrt sich die Trioxydmenge und ersetzt durch die dabei freiwerdende Wärme die fortgeführte Wärmemenge, bis sich wiederum Gleichgewicht eingestellt hat.

2. Unter erhöhtem Druck schmilzt Eis schon unterhalb 0°, weil dieser Vorgang mit Kontraktion verknüpft ist. Durch das Schmelzen gibt somit das Eis dem Druck nach.

3. Durch Erwärmen einer gesättigten Lösung nimmt im allgemeinen die Löslichkeit zu, weil die Auflösung neuer Substanz meist ein wärmebindender Prozeß ist; hat die Lösungswärme jedoch das umgekehrte Zeichen, so verringert sich die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur.

Neben dieser qualitativen Regel über die Änderung der Gleichgewichte mit den äußeren Bedingungen ist es auch in vielen Fällen möglich, die Gleichgewichtsverschiebung quantitativ mit diesen Bedingungen in Beziehung zu setzen. Wir werden darauf später einzugehen haben.

Einer der allgemeinsten Gesichtspunkte der physikalisch-chemischen Mineralogie und Petrologie ist die Untersuchung von Gleichgewichtserscheinungen. Bei den natürlichen Bildungen haben Gleichgewichte jedoch oft gefehlt, sei es durch Inhomogenität der Stoffverteilung und verschiedene Temperatur in den Gebilden, die als Einheit aufgefaßt werden, oder durch große Trägheit der Reaktionen und daher mangelhafte Einstellung der Gleichgewichte. Dies gilt in ganz besonderem Maße für die Mineralbildung unter den Bedingungen der metamorphen Gesteinsveränderungen, bei denen daher die Anwendung der Phasenregel höchstens zu orientierenden Vergleichen dienen darf. Die Ergebnisse der synthetischen Forschungen können immer nur einen Idealfall darstellen, der oft weit entfernt ist von den Erscheinungen, die dem Mineralogen und Petrographen gewöhnlich vor Augen treten. Eine Abweichung vom Gleichgewicht läßt sich jedoch erst beurteilen, wenn die Gleichgewichtslage selbst bekannt ist, und daher bildet die Bestimmung der letzteren eine notwendige Vorstufe für die endgültige Deutung der Mineralbildung und der Paragenesen, auch in den einzelnen Fällen der so mannigfaltigen Naturvorkommnisse. —

I. Mineralische Einstoffsysteme

1. Mineralschmelzpunkte[1])

Als Schmelzpunkt eines Stoffes wollen wir nur diejenige Temperatur bezeichnen, bei welcher sich die anisotrope (kristalline) Phase mit

[1]) Siehe dazu A. L. Day, Fortschr. d. Min. **4**, 1914, 115 ff.

einer isotropen (flüssigen) Phase in dem S. 3 angegebenen Sinne im Gleichgewicht befindet.

Es ist das molekulare Potential μ_f der anisotropen Phase alsdann gleich dem dem Potential μ_fl der isotropen, und es ist $f(\tau, \pi) = 0$.

Synonym mit Schmelzpunkt sind demnach die Bezeichnungen Gefrier- oder Erstarrungspunkt. Allerdings ist der Schmelzpunkt sehr kleiner Körner niedriger als derjenige größerer Körner, der Unterschied scheint jedoch etwa 5° nicht zu überschreiten[1]).

Bei sehr langsam schmelzenden Stoffen kommt die Abhängigkeit der Schmelzgeschwindigkeit von der Korngröße als störendes Moment in Betracht; es sind alsdann die großen Unterschiede in der Temperatur des Amorphwerdens bei feinem Pulver und bei groben Körnern (50—80°) nicht als Unterschiede der Schmelzpunkte (Gleichgewichtstemperaturen kristallin-amorph) anzusprechen.

Welches Material für die Schmelzpunktbestimmung gewählt wird, hängt von dem vorliegenden Problem ab. Zur Erlangung allgemein gültiger Zahlen sind die natürlichen Mineralien jedoch nur selten brauchbar, sie enthalten in den meisten Fällen makroskopische oder mikroskopische Einschlüsse fremder Stoffe, wodurch der Schmelzpunkt in vorher nicht zu bestimmender Weise beeinflußt wird; auch sind die natürlichen Mineralien oft zwar dem Aussehen nach homogen, aber doch „feste Lösungen" von wechselnder Zusammensetzung. Werden künstliche chemische Produkte zur Darstellung des Materials für die Schmelzbestimmung benutzt, so ist eine vorhergehende qualitative und quantitative Analyse durchaus notwendig. Weiterhin hat es sich herausgestellt, daß ein homogenes Produkt meist erst nach wiederholtem Schmelzen und Pulvern der Mischung erreicht wird. Bei diesem Darstellungsprozeß muß oft eine erheblich höhere Temperatur angewandt werden, als dem Schmelzpunkt der darzustellenden Verbindung entspricht. Manchmal kommen hierbei unerwartete Verluste durch Sublimation vor, die durch mikroskopische und chemische Analyse des Produktes aufgedeckt werden. Es führt dann unter Umständen auch ein langes und wiederholtes Erhitzen der Mischung weit unterhalb des Schmelzpunktes zu einem homogenen kristallinischen Produkt[2]). In einigen wenigen aber gerade wichtigen Fällen liefert die Natur Mineralien, die reiner sind als die besten Erzeugnisse der Technik; so wird für Kieseldioxyd am besten ausgesuchter Bergkristall verwendet[3]); so ist auch der isländische Doppelspat[4]) die reinst

[1]) P. Pawlow (Zeitschr. f. phys. Ch. **65**, 1909, 1) fand beim gereinigten Salol, daß Körner von 2 μ um 1,1° niedriger schmelzen als solche von 40 μ. Der gut schmelzende Aegirin wird in sehr feinem Pulver bei einer 5—10° niedrigeren Temperatur amorphglasig, als dasselbe Mineral in groben Körnern (H. Leitmeier, Tscherm. Min. Mitt. **31**, 1912, 540). Dagegen teilt A. L. Day (Fortschr. d. Min. **4**, 1914, 144) die auffallende Beobachtung mit, daß ein äußerst feinkörniger Niederschlag metallischen Silbers schon bei etwa 650°, also 300° unterhalb des Schmelzpunktes zu fließen anfängt. Vgl. F. Meissner, Zeitschr. f. anorg. Ch. **110**, 1920, 169—186.

[2]) Vgl. N. L. Bowen (Amer. Journ. of sc. [4] **33**, 1912, 551). Nephelin, $NaAlSiO_4$, konnte aus der berechneten Menge von Bergkristall, Aluminiumoxyd und Natriumkarbonat bei 1600° nicht rein dargestellt werden infolge Verflüchtigung des Natrons, wohl aber bei 800°. Im allgemeinen erfährt nach den Untersuchungen von H. Leitmeier (Zeitschr. f. anorg. Ch. **105**, 1919, 69) die Bestimmung der Schmelzpunkte von Alkalisilikaten keine erhebliche Beeinflussung durch die Verflüchtigung der Alkalien.

[3]) Nach dem Pulvern im Stahlmörser muß mit Salzsäure ausgekocht werden, zur Entfernung der stets abgeriebenen Eisenteilchen.

[4]) Neuerdings wurde ein besonders reiner Doppelspat in Montana gefunden (s. C. L. Parsons, Chem. Trade Journ. **62**, 1918, 448). — Nach den genauen Analysen

bekannte Form des Calciumkarbonats und damit das beste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Calciumsilikaten.

Die obigen Vorsichtsmaßregeln bei der Herstellung der Ausgangsstoffe dienen für alle genauen synthetisch-mineralogischen Untersuchungen. Gerade die Mißachtung derselben hat eine Menge Daten in die Literatur hineingebracht, welche sich bei einwandsfreier Nachprüfung als beträchtlich unrichtig erwiesen. —

Die Bestimmung von Mineralschmelzpunkten kann nach der statischen, optischen oder dynamischen, in seltenen Fällen auch einer direkten Methode erfolgen.

a) Die statische Methode durch Abschrecken

Wenn sich die Versuchssubstanz nach dem Schmelzen durch schnelle Abkühlung in amorph-glasigem Zustande erhalten läßt („Unterkühlung", vgl. S. 27), wie es bei den meisten Silikaten der Fall ist, so kann der Schmelzpunkt mit beliebiger Genauigkeit folgendermaßen bestimmt werden. Nachdem Vorversuche seine ungefähre Lage ergaben, hält man eine kleine Probe, etwa in Platinblech eingewickelt, lange Zeit unterhalb oder oberhalb des Schmelzpunktes. Der Aufhängedraht der Probe wird elektrisch durchgeschmolzen, und die Probe fällt aus dem Ofen in eine Schale mit Quecksilber oder Wasser. Jetzt wird mikroskopisch untersucht, ob Schmelzung der Substanz eingetreten war oder nicht. In dieser Weise kann man sich dem Schmelzpunkte von unten und oben immer mehr nähern, und die Grenze der Genauigkeit wird nur bedingt durch diejenige der Temperaturmessung und durch die Möglichkeit, die Temperatur des Ofens lange genug konstant zu halten. In der beschriebenen Weise wurden einige wichtige Schmelzpunkte von A. L. Day und R. B. Sosman[1]) festgestellt. So wurde z. B. der Diposid ($CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$) eine Stunde lang auf 1388° gehalten und in Quecksilber abgeschreckt, dann eine Viertelstunde auf 1396° gehalten und wiederum abgeschreckt. Das erste Produkt war unverändert kristallin, das zweite glasig. Die Schmelztemperatur liegt also sicher zwischen 1388° und 1396°. Auf andere Weise war früher 1391° für diesen Schmelzpunkt gefunden worden. Entsprechendes ergab sich beim Anorthit (Schmelzpunkt $1550^0 \pm 2^0$) und zahlreichen anderen reinsten synthetischen Kristallarten.

b) Die optische Schmelzpunktsbestimmung

Erhitzt man Körner eines natürlichen oder künstlichen Minerals in einem kleinen elektrisch geheizten Ofen unter mikroskopischer Be-

von F. W. Hinrichsen (Zeitschr. f. phys. Ch. **39**, 1902, 311) ist der Isländer Doppelspat nur durch einige Hundertstel % Eisen als Ferrokarbonat verunreinigt (nach dem Glühen 0,032 % Fe_2O_3).

[1]) A. L. Day und R. B. Sosman, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 2.

obachtung, so läßt sich der Schmelzvorgang unmittelbar verfolgen. Ist eine Vorrichtung zur Temperaturmessung noch angebracht, so kann man beim Schmelzen die Schmelztemperatur leicht ablesen. Die nach dieser optischen Methode gemachten Schmelzpunktsbestimmungen gaben oft bis 150° und mehr niedrigere Zahlen als die exakten Feststellungen nach dem thermischen Verfahren (a und c). Neuerdings hat jedoch R. NACKEN[1]) gezeigt, daß man bei sorgfältigem Arbeiten auch optisch an schwer und oft nur langsam schmelzbaren Mineralien genaue Schmelzpunktsbestimmungen machen kann. Nach dieser Untersuchung von NACKEN hat die lange Kontroverse über die Höhe einiger Silikatschmelzpunkte zugunsten der Bestimmungen im Geophysikalischen Institut in Washington ihre Erledigung gefunden.

Allerdings ist die thermische Methode in den meisten Fällen zuverlässiger als die optische. Namentlich darf die Verrundung der Kristallkanten bei hoher Temperatur nicht als ein sicheres Zeichen des Auftretens der flüssigen Phase betrachtet werden. So macht G. TAMMANN[2]) darauf aufmerksam, daß Metalle aus gemischten Schmelzen sehr oft in verrundeten Körnern auskristallisieren und erklärt dies dadurch, daß die Oberflächenspannung der Kristalle bei hoher Temperatur größer ist als die Kräfte, welche die polyedrische Gestalt bestimmen.

Das besonders für vergleichende Schmelzpunktsbestimmungen wertvolle Meldometer nach J. JOLY ist S. 94 erwähnt.

c) Die dynamische Methode der Schmelzpunktsbestimmung, insbesondere die thermische

Beim Schmelzen ändern sich alle physikalischen Eigenschaften einer Substanz sprungweise, soweit sie nicht bloß atomistischer Natur sind, wie etwa die radioaktiven Erscheinungen. Bestimmt man also die Änderung irgend einer Eigenschaft mit der Temperatur, so läßt sich aus der Unstetigkeit der Funktion auf die Lage des Schmelzpunktes schließen. In der Praxis wird bis jetzt hauptsächlich die Änderung des Energieinhalts zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzt. Beim Schmelzen wird von allen Stoffen eine gewisse Wärmemenge (latente Schmelzwärme) aufgenommen, so daß der Energieinhalt der geschmolzenen Masse beim Schmelzpunkt größer ist als der der kristallinen Phase. Im allgemeinen bleibt die Temperatur einer teilweise geschmolzenen reinen Substanz — über solche sprechen wir vorläufig ausschließlich — konstant trotz der Zuführung von Wärme, weil diese Wärme für das Schmelzen weiterer Teile der krstallinen Phase verbraucht wird (Ausnahmen wie Überhitzungserscheinungen s. S. 26). Führt man also der Versuchssubstanz einen regelmäßigen

[1]) R. NACKEN, Zentralbl. f. Min. **1913**, 328; s. a. H. LEITMEIER, ebenda 513.
[2]) G. TAMMANN, Gött. Nachr. **1912**, 557; Lehrb. d. Metallogr. 1914, 21f.

Wärmestrom zu, und liest die Temperatur in gleichen Zeitintervallen ab, so zeigt sich beim Beginn des Schmelzens eine Verzögerung der Temperaturzunahme, auf welche normalerweise eine zeitweilige Konstanz der Temperatur folgen wird. Nach beendeter Schmelzung steigt die Temperatur zunächst mit erhöhter Geschwindigkeit. Die Verzögerung der Temperaturzunahme ergibt bei der graphischen Darstellung des Vorganges einen „Haltepunkt" in der Erhitzungskurve (Fig. 1). Theoretisch genommen müßte der Haltepunkt ein horizontales Stück in der Kurve darstellen, die mit scharfen Knicken an die steigenden Äste sich anschließt; praktisch zeigen die Erhitzungskurven indessen gewöhnlich ein mehr oder minder schwaches Ansteigen der Temperatur während des Schmelzvorganges und eine Abrundung der Knicke bei Anfang (a) und Ende (b) des Schmelzens. Der Grund liegt in der beschränkten Wärmeleitfähigkeit der Masse (verschiedene Teile der Beschickung haben daher beim Erwärmen eine verschiedene Temperatur, die heißesten Zonen schmelzen zuerst), in der Wärmeleitung durch das gewöhnlich zur Temperaturmessung dienende Thermoelement und in einer Reihe von spezifischen Eigenschaften der Versuchssubstanz[1]). Vor allen Dingen ist es notwendig, durch möglichst weitgehende Änderung der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr die Unabhängigkeit des gefundenen Schmelzpunktes von diesem Faktor festzustellen. Aber auch dann bleibt bei der Wahl des Gleichgewichtspunktes fest⇄flüssig aus der Gestalt der Erhitzungskurve eine gewisse Willkür bestehen, die beim einzelnen Versuch mit einem gut schmelzenden Silikat etwa 2° nicht zu übersteigen braucht[2]). Bei Metallen ist die erreichbare Genauigkeit erheblich größer. Nach den am Geophysikalischen Institut zu Washington gesammelten Erfahrungen werden die Schmelzpunkte von Silikaten am schärfsten erhalten, wenn mit Beschickungen von nur etwa 2,5 g gearbeitet wird und das Thermoelement ohne Schutzrohr in die Schmelze eintaucht. Eine gleichzeitige Ablesung der

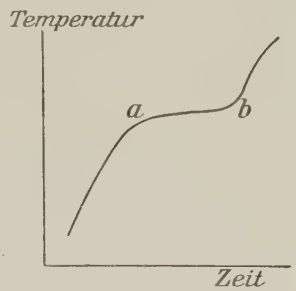


Fig. 1. Erhitzungskurve.

[1]) Eine eingehende physikalische Analyse der Erhitzungskurve wurde von W. P. White (Zeitschr. f. anorg. Ch. **69**, 1911, 305; s. a. Journ. Phys. Chem. **24**, 1920, 393) gegeben. Vergl. auch E. Rengade (Compt. rend. Paris, **149**, 1909, 782). Ein schwacher Knick in einer thermischen Kurve erscheint am deutlichsten, wenn die Kurve unter 45° im rechtwinkligen Koordinatensystem ansteigt (H. E. Boeke, Zeitschr. f. anorg. Ch. **50**, 1906, 358). — Umfangreiche Untersuchungen über verschiedene synthetische Silikate s. vor allem auch bei F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, 1915, 921).

[2]) Man pflegt die Stelle der Temperaturkurve mit der kleinsten Neigung kurz vor dem schnellen Ansteigen bei b (Fig. 1) als Schmelzpunkt anzunehmen.

Temperatur der Versuchssubstanz und des Ofens erleichtert das Auffinden kleiner Wärmetönungen oft erheblich. Die Häufigkeit der Ablesungen richtet sich nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung, der Größe der zu bestimmenden Wärmetönung und der Versuchsanordnung. Ablesungsintervalle von 10 oder sogar 5 sec. sind beim direkt ablesbaren Galvanometer (vgl. S. 16) sehr gut möglich, wenn die Zeitintervalle durch ein Metronom angegeben werden und mithin die ganze Aufmerksamkeit auf die Galvanometernadel gerichtet werden kann.

Findet die Kristallisation des Versuchskörpers bei der Abkühlung der Schmelze ohne Verzögerung statt, so können auch Abkühlungskurven an Stelle von Erhitzungskurven zur Feststellung des Schmelzpunktes benutzt werden. Bei Silikaten haben sich die Abkühlungskurven als meist unbrauchbar erwiesen infolge der hier gewöhnlich auftretenden Unterkühlungen, während bei Salzen wie Chloriden, Sulfaten, Karbonaten und bei Metallen[1]) die Benutzung beider Methoden vorteilhaft ist.

d) Die direkte Schmelzpunktsbestimmung

durch Einschmelzen der Substanz in Kapillaren und Beobachtung in einem Heizbade, also analog der in der organischen Chemie üblichen Methode, ist bei niedrig schmelzenden Sulfiden von L. H. Borgström[2]).

2. Die Messung hoher Temperaturen[3])

Die neuere Entwicklung mehrerer Zweige der physikalischen Chemie (die Mineral- und Gesteinsforschung in diesem Sinne, die Metallographie, das Studium von Gasgleichgewichten usw.) hat die Messung von Temperaturen bis 1600° und höher mit einer Genauigkeit von wenigen Graden erforderlich gemacht. Die Verbesserung der hierzu nötigen Hilfsmittel und die Festlegung der absoluten Temperaturskala bis 1550° C mit einer Genauigkeit von $\pm 2°$ verdanken wir besonders den Forschern des Geophysikalischen Instituts in Washington.

Die Messung hoher Temperaturen geschieht einfach und genau durch elektrische Thermoelemente[4]), welche den weitestgehenden An-

[1]) Über die Deutung von Abkühlungskurven beachte man die Ausführungen von H. Hanemann (Zeitschr. f. anorg. Ch., **90**, 1914, 67).

[2]) Oefvers. af Finska Vetensk.-Soc. Förhdl. **57**, 1914/15, Afd. A, Nr. 24.

[3]) Ausführliches darüber bei F. M. Jaeger, Anleitung zur Ausführung exakter physikochemischer Messungen bei höheren Temperaturen, Groningen 1913.

[4]) Bei den Widerstandsthermometern wird die Temperatur bestimmt durch die Änderung des elektrischen Widerstandes von Platin oder einem anderen Metall. Sie haben sich bei experimentell-mineralogischen Untersuchungen wenig eingebürgert, weil es mit diesen Instrumenten nicht gut möglich ist, die Temperatur an einem einzelnen Punkte zu bestimmen.

forderungen im Hinblick auf bequeme Handhabung und Genauigkeit genügen. Das Prinzip der Thermoelemente ist folgendes: Sind zwei verschiedene Leiter „erster Klasse“ (meist Metalle) zu einer Kette vereinigt und besitzen die beiden Kontaktstellen verschiedene Temperatur, so fließt durch die Kette ein elektrischer Strom, dessen elektromotorische Kraft von der Temperaturdifferenz der Kontaktstellen und vom benutzten Material abhängig ist. Hält man die eine Kontaktstelle auf konstanter Temperatur, so kann man also die Temperatur der anderen Kontaktstelle aus der EMK des Thermostromes ableiten, sobald die Abhängigkeit von Thermostrom und Temperatur zahlenmäßig bekannt ist.

Für niedere Temperaturen bis etwa 600° sind verschiedene Metallkombinationen im Gebrauch, wie Silber-Konstantan[1]), Gold-Konstantan, Kupfer-Konstantan oder Stahl-Konstantan. Für höhere Temperaturen bis etwa 1700° kommt fast nur die Kombination Platin-90% Platin-10% Rhodium[2]) zur Anwendung, die zuerst von H. LE CHATELIER[3]) vorgeschlagen wurde. Die eine Lötstelle der beiden Drähte (Stärke der Drähte gewöhnlich 0,5 mm) befindet sich an dem Ort, dessen Temperatur gemessen werden soll, das andere Ende der Drähte ist in einem Eisbade mit dicken Kupferdrähten verbunden, die zum Galvanometer bezw. zu der Potentiometervorrichtung (s. S. 16f.) führen. Die zweite Kontaktstelle hält man somit immer auf der Temperatur 0° C. Die Drähte des Thermoelements sind leicht dadurch zu unterscheiden, daß das reine Platin weich, das Platinrhodium aber viel steifer ist. Der dem Platinrhodium entsprechende Kupferdraht muß mit der positiven Klemme des Galvanometers verbunden sein.

Hat die zweite Kontaktstelle eine von 0° abweichende Temperatur, so muß dafür eine Korrektur angebracht werden, wobei vorausgesetzt wird, daß die Galvanometernadel bei Ausschaltung des Thermoelementes immer die Nullage der Skala einnimmt. Diese Korrektur ist bei der Messung von Temperaturen oberhalb ca. 700° mit großer Annäherung die Hälfte der Temperatur der zweiten Kontaktstelle. Wird also 800° abgelesen, und befindet sich die zweite Kontaktstelle konstant auf 20°, so beträgt die zu messende Temperatur 810°. Eine Vermeidung dieser Korrektur durch Benutzung des Eisbades ist jedoch bei genaueren Messungen immer vorzuziehen.

Für die Untersuchung von Schmelzen mit flüchtigen Komponenten (z. B. Li_2O) empfehlen F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER[4]) folgende Vorrichtung: Ein Fläschchen aus reinem Platin wird mit der Versuchssubstanz gefüllt, zugeschmolzen und oben mit dem Platindraht des Thermoelementes verlötet; unten wird alsdann ent-

[1]) Konstantan ist eine Legierung von 60% Kupfer mit 40% Nickel; ein Thermoelement Nickel-Chrom-Nickellegierung gibt NEUMANN an (Chem.-Ztg. **41**, 1919, 288).

[2]) Reines Rhodium schmilzt bei 1940°, eine Legierung 90% Pt-10% Rh bei 1830° (H. v. WARTENBERG, Ber. d. D. Phys. Ges. **8**, 1910, 124). Platin und Rhodium bilden wahrscheinlich eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen ohne Verbindung (R. B. SOSMAN, Amer. Journ. of sc. [4] **30**, 1910, 15).

[3]) H. LE CHATELIER, Journ. de Phys. **6**, 1887, 26).

[4]) Vers. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **22**, 1914, 900.

sprechend der Platin-Rhodium-Draht des Elementes angebracht, so daß das Gefäß selbst einen Teil des thermoelektrischen Meßapparates darstellt.

Der wichtigste Teil des Thermoelementes ist der nahe der erhitzten Lötstelle, in welchem das Temperaturgefälle konzentriert ist. Die Drähte müssen besonders hier homogen beschaffen und dürfen keinenfalls verunreinigt sein. Die Homogenität ist in solchen des Handels[1]) meist gewährleistet, sie wird durch elektrisches Ausglühen des Elementes noch verbessert; in bezug auf Verunreinigung während der Versuche ist eine häufige Eichung des Elementes notwendig. Zeigen sich dabei Anzeichen der Verunreinigung, so muß der betreffende Teil des Elements abgeschnitten und in der Sauerstoff-Gasgebläseflamme eine neue Lötung vorgenommen werden. Besonders schädlich für das Thermoelement ist das Vorhandensein von Iridiumdampf im Ofen, weshalb die Verwendung iridiumfreier Platintiegel und ebensolchen Heizdrahtes notwendig ist[2]).

Um genaue Messungen bei hohen Temperaturen vornehmen zu können, war es zunächst nötig, für eine Anzahl Fixpunkte die Temperatur mit dem Gasthermometer zu bestimmen und in dieser Weise auf die absolute Temperaturskala zu beziehen. A. L. Day in Gemeinschaft mit J. K. Clement[3]) und später mit R. B. Sosman[4]) führte eine derartige Untersuchung mit größter Sorgfalt im Temperaturbereich von ca. 400°—1549° (Palladium-Schmelzpunkt) aus. Die Temperaturskala von Day c. s. ist jetzt wohl allgemein angenommen. Die Übertragung der als Fixpunkte benutzten Metallschmelzpunkte geschah mit Thermoelementen Platin-90% Platin, 10% Rhodium. Die EMK eines Thermoelementes von genau dieser Zusammensetzung ist in der dritten Spalte der beifolgenden Tabelle angegeben. Sosman[5]) berechnete nach diesen Daten eine Interpolationstabelle von 10° zu 10° für den Temperaturbereich von 0—1755°, die es gestattet, die Eichung bezw. Korrektur eines beliebigen Thermoelements der genannten Art vorzunehmen. Im Anhang ist diese Tabelle in der Umrechnung von L. H. Adams[6]) für gleiche Intervalle der EMK wiedergegeben.

---

[1]) Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M. Man verlange solche mit Eichschein der physikalisch-technischen Reichsanstalt. Über die Prüfung der thermoelektrischen Apparate durch die letztere s. E. Warburg, Ann. d. Phys. [4] **48**, 1916, 1034; Ber. d. D. Chem. Ges. **49**, 1916, 474. Über die Temperaturskala der physikalisch-technischen Reichsanstalt s. W. Holborn, Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 1915, 559ff.

[2]) Über die Flüchtigkeit des Iridiums vgl. W. Crookes (Proc. Roy. Soc. London A **83**, 1912, 461). Bei 1300° verdampfen in 22 Stunden 7,3%.

[3]) A. L. Day und J. K. Clement, Amer. Journ. of sc. [4] **26**, 1908, 405.

[4]) A. L. Day und R. B. Sosman, Amer. Journ. of sc. [4] **29**, 1910, 93.

[5]) R. B. Sosman, Amer. Journ. of sc. [4] **30**, 1910, 9.

[6]) L. H. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1914, 72; s. a. Bull. Amer. Inst Min. Metall. Eng. **153**, 1919, 2111. 1 Mikrovolt = 10^{-6} Volt.

Stoff	Schmelzpunkt in °C	EMK eines Thermoelements Platin-Platin 10% Rhodium in Mikrovolts
Zink	419,4 ± 0,3	3 430
† Antimon	630,0 ± 0,5	5 530
Aluminium	658,7 ± 0,6	5 827
† Silber	960,2 ± 0,7	9 111
† Gold	1062,6 ± 0,8	10 296
Kupfer	1082,8 ± 0,8	10 534
Nickel	1452,6 ± 2,0	14 973
Kobalt	1489,8 ± 2,0	15 425
† Palladium	1549,5 ± 2,0	16 144
Platin[1])	1755	18 608
† Natriumchlorid	801	7 341
† Lithiummetasilikat, Li_2SiO_3	1201,8 ± 1	11 950
† Diopsid, $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$	1391,2 ± 2	14 227
† Anorthit, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	1550 ± 2	16 150

Die mit † versehenen Stoffe eignen sich besonders für Eichzwecke.

Für genaue Temperaturmessungen stellt man sich zunächst ein Vergleichselement her, das nur zur Eichung und Kontrolle der bei den Untersuchungen gebrauchten Thermoelemente dient. Man bestimmt dazu die EMK des Elements beim Schmelzpunkt von mehreren reinen Stoffen[3]) nach der obigen Tabelle oder auch von Salzen wie Chlornatrium und Natriumsulfat (884°)[4]). Die gefundenen EMK werden im allgemeinen mit der SOSMANschen Tabelle nicht genau übereinstimmen. Man notiert die Abweichungen und verbindet sie durch eine Interpolationskurve. Um jetzt ein beliebiges Element mittels des Standardelements zu eichen, erhitzt man sie gleichzeitig auf eine Reihe von gleichen Temperaturen und liest die EMK von beiden ab. Wiederum ergeben sich kleine Abweichungen, die mittels der Korrekturkurve des Standardelements auf die genauen Werte für ein Pt-Pt 10% Rh-Thermoelement bezogen werden, für welche die SOSMANsche Tabelle gilt. So hat jedes Thermoelement eine kleine Korrektionstabelle bezw. -kurve. Ist z. B. die zu messende Temperatur p°, diejenige der zweiten Kontaktstelle 0°; es seien am Galvanometer bezw. Potentiometer abgelesen 15072 Mikrovolts, die Korrektion des Elementes bei dieser EMK sei + 36 Mikrovolts. Die EMK eines Pt-Pt 10% Rh-Elements für die Temperatur von p° daher 15108 Mikrovolts; folglich p nach der SOSMANschen Tabelle gleich 1464°.

Der Schmelzpunkt von nicht oxydierenden Metallen wie Gold und Palladium kann leicht mit kleinen Mengen des reinen Metalls nach der „Drahtmethode“ festgestellt werden. Man lötet ein etwa 5 mm langes Drahtstückchen zwischen die beiden Thermoelementdrähte (also an der Stelle der unmittelbaren Lötung dieser Drähte) ein, befestigt die Vorrichtung im Ofen und erhitzt letzteren langsam unter steter Beobachtung des

[1]) Mehrere Forscher fanden übereinstimmend den Schmelzpunkt des Platins um 206 ± 2° oberhalb desjenigen von Palladium. Der Platinschmelzpunkt beträgt somit 1755°.

[2]) Ergänzt nach Angabe des Bureau of Standards, s. Gazz. chim. ital. **45**, II, 1915, 424.

[3]) Als solche werden neuerdings „normierte“ Metalle in den Handel gebracht (vgl. F. MYLIUS, Zeitschr. f. Elektroch. **23**, 1916, 152).

[4]) A. L. DAY und R. B. SOSMAN, Amer. Journ. of sc. [4] **31**, 1911, 341; Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 1.

Galvanometers in der Nähe des Schmelzpunktes. Sobald das Probemetall schmilzt, steht die Galvanometernadel kurze Zeit still und fällt dann zurück. Die Maximalstellung entspricht der EMK bei der Schmelztemperatur. Ist die benutzte Galvanometervorrichtung derart, daß sie durch die plötzliche Stromunterbrechung Schaden leidet, so müssen selbstverständlich alle Eichungsschmelzpunkte mittels thermischer Kurven in der üblichen Weise festgestellt werden. Auf Einzelheiten der Schmelzpunktsbestimmungen kann hier nicht eingegangen werden, es möge auf den Aufsatz von W. P. White[1]) über diesen Gegenstand verwiesen werden.

Galvanometer und Potentiometer. Zur direkten Messung des Thermostromes sind vorzügliche Galvanometer im Handel[2]), die bei Benutzung des üblichen Thermoelements Pt—PtRh den ganzen Bereich von 0—1600° decken. Ihre Skala weist eine Teilung von 100 zu 100 Mikrovolt, also ungefähr von 10° zu 10° auf. Durch Schätzung kann man somit höchstens eine Genauigkeit von 1—2° in der Temperaturablesung erreichen, während die absolute Genauigkeit der einzelnen Messung innerhalb 5° liegen dürfte. Andererseits sind nach einer sorgfältigen Eichung des Galvanometers und des Thermoelements die Fehlerquellen dieser einfachen Vorrichtung so gering, daß die erwähnte Genauigkeit der Temperaturbestimmung mit Sicherheit innegehalten werden kann. Man überzeugt sich hiervon leicht bei wiederholten Schmelzpunktsbestimmungen z. B. von Chlornatrium. Bei vielen Problemen der experimentellen Mineralogie und Petrologie ist die Schärfe der Gleichgewichtseinstellung von einer solchen Größenordnung, daß eine auf 5° genaue Temperaturbestimmung den übrigen Fehlergrößen entspricht.

Eine erheblich empfindlichere Vorrichtung zur Messung der EMK des Thermoelements besteht in der Kompensation des Thermostromes durch einen Strom von genau meßbarer Stärke. Der hierzu nötige Hauptapparat wird als Potentiometer[3]) bezeichnet. Das Prinzip der Messung mit ihm ist in Fig. 2 erläutert. Der Strom des Thermoelementes T („Meßkreis") wird durch das Potentiometer geleitet, das in entgegengesetzter Richtung vom Strom eines Akkumulators A („Hauptkreis") durchflossen wird. Durch Drehung der Kurbeln K_1, K_2 und K_3 wird der Widerstand zwischen a und b so lange geändert, bis die Potentialdifferenz von a und b der EMK des Thermoelements nahezu entspricht und das Galvanometer G also fast die Nullage zeigt. Der nicht kompensierte Teil des Thermostromes wird mittels eines Fernrohres am Spiegelausschlag des Galvanometers abgelesen. Erforderlich ist nun erstens, daß der Strom im Hauptkreis trotz der Änderung der Wider-

[1]) W. P. White, Zeitschr. f. anorg Ch. **65**, 1911, 331.

[2]) Z. B. von Siemens & Halske, Berlin, oder Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

[3]) Verschiedene Konstruktionen sind angegeben worden; sehr geeignet ist das thermokraftfreie Potentiometer mit drei Dekaden nach Diesselhorst von der Firma Wolff in Berlin.

stände zwischen a und b konstant bleibt. Dazu ist im Potentiometer die Vorkehrung getroffen, daß durch jede Kurbelbewegung (durch eine Rückwärtsverlängerung der Kurbel) gleich viel Widerstand in den Hauptkreis eingeschaltet wie zwischen a und b entfernt wird. Zweitens muß auch im Meßkreise der Gesamtwiderstand konstant sein, um eine konstante Empfindlichkeit des Galvanometers zu erzielen. Hierzu dient der Stöpselrheostat R, mittels dessen der Widerstand, der bei der Aufnahme einer thermischen Kurve allmählich zwischen a und b aus- oder eingeschaltet wird, von Zeit zu Zeit ersetzt werden kann. Die Konstanz

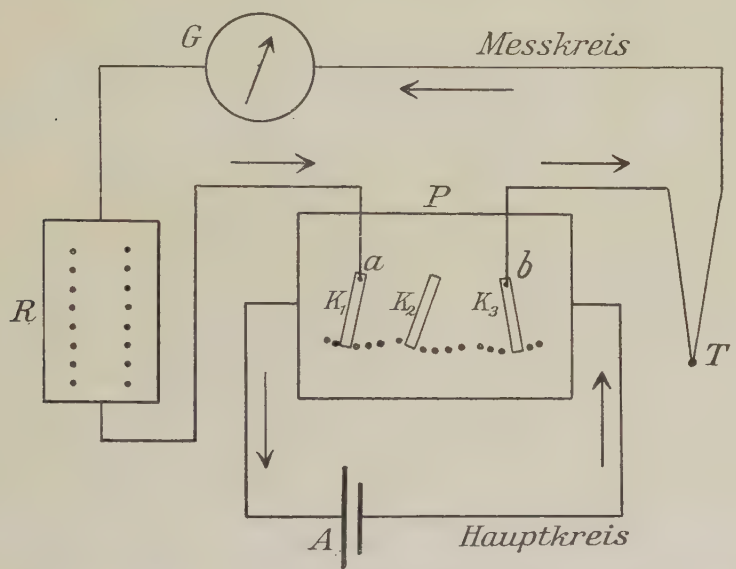


Fig. 2. Potentiometereinrichtung für Temperaturmessung mit dem Thermoelement

der Akkumulatorspannung wird geprüft durch Einschaltung eines WESTON-Normalelementes, dessen Temperaturkoeffizient fast Null ist, auf kurze Zeit[1]). Das Potentiometer für Temperaturmessung mit dem LE CHATELIERschen Thermoelement ist meist so gebaut, daß die Kontakte bei K_1 Tausendern, bei K_2 Hundertern und bei K_3 Zehnern von Mikrovolten entsprechen, während 10000 Mikrovolt noch extra eingefügt werden können. Bei passender Regulierung von R und Aufstellung des Ablesefernrohrs mit Skala gibt ein Skalenteil der Galvanometerablesung gerade 1 Mikrovolt an; Zehntel-Mikrovolte können ev. noch geschätzt werden. Weil bei 1000° 100 Mikrovolt der Thermokraft ungefähr 10° entsprechen (vgl. die Tabelle im Anhang), so gestattet eine Potentiometereinrichtung eine Temperaturablesung bis 1700° mit einer Genauigkeit von 0,01°,

[1]) In der Figur nicht besonders angegeben.

vorausgesetzt, daß die Vorrichtung vollkommen einwandfrei gebaut ist, und weitere Fehlerquellen ausgeschlossen sind.

Für Einzelheiten über Kompensationsmessungen vgl. F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Aufl., 1914, § 103, S. 507 f., und bezüglich Verbesserungen mit Rücksicht auf die Messung hoher Temperaturen W. P. WHITE[1]).

Die Ablesungen am Potentiometer können nicht so häufig ausgeführt werden wie beim direkt ablesbaren Galvanometer wegen der Handhabung der Kurbeln und weil die Schwingungen des Spiegelgalvanometers einige Sekunden in Anspruch nehmen. Bei schneller Temperaturänderung der Versuchssubstanz kann die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers durch Vorschaltung eines Widerstandes verringert werden (z. B. auf $^1/_{10}$, $^1/_{100}$), womit dann allerdings der eigentliche Vorzug des Apparates gegenüber der direkten Strommessung verloren geht.

Optische Pyrometer. Das Platin-Platinrhodium-Thermoelement kann höchstens bis zum Platinschmelzpunkt (1755°) benutzt werden. Bei Mineralschmelzpunkten kommen jedoch mitunter noch höhere Temperaturen vor, wenn auch die meisten gesteinsbildenden Mineralien wohl durchweg bei Temperaturen erheblich unter 1600° aus dem Magma gebildet sind. Für Temperaturmessungen oberhalb des Bereichs des Thermoelements eignen sich die optischen Pyrometer am meisten. Ihre Empfindlichkeit übersteigt nicht den Betrag von etwa 10°, was jedoch für die verfolgten Zwecke meistens ausreicht. Das Prinzip des optischen Pyrometers beruht auf der Beziehung zwischen Temperatur und Lichtstrahlung bei „absolut schwarzen Körpern" (welch letztere Bedingung freilich in der Praxis mehr oder weniger unerfüllt bleibt). Für anisotrope Körper ist die Strahlung und damit die abgelesene Temperatur bei der Benutzung polarisierten Lichtes sogar von der Lage des Körpers zur Lichtschwingungsrichtung abhängig (beim Turmalin zwischen 740° und 970° für die ordentliche Schwingung, also für die Richtung maximaler Absorption, 14—15° höher als für die außerordentliche Schwingung[2])). Die physikalische Seite dieser Fragen soll hier unbesprochen bleiben und nur die Anwendung erwähnt werden. Die Strahlungsmessung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. So ist bei dem oft gebrauchten Pyrometer nach WANNER[3]) das folgende Prinzip angewandt: Das Gesichtsfeld eines Beleuchtungsrohres ist in zwei Hälften geteilt; richtet man das Rohr auf den glühenden Körper, dessen Temperatur gemessen werden soll, so wird die eine Hälfte des Gesichtsfeldes dadurch erhellt, während die andere Hälfte ihr Licht von einer genau konstanten elektrischen Glühlampe empfängt, die ihrerseits mit einer Normal-Amylazetatflamme kontrolliert werden kann. Das Licht der Glühlampe fällt durch ein NICOLsches Prisma und wird durch die meßbare Drehung eines zweiten Nicols abgeblendet, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell sind. Der Stand des drehbaren Nicols gibt also das Maß der Lichtintensität des glühenden Probekörpers und damit die Temperatur desselben an.

Beim optischen Pyrometer nach HOLBORN und KURLBAUM[4]) wird der Strom einer Glühlampe in meßbarer Weise geändert, bis die letztere dieselbe Lichtstärke wie der Versuchskörper besitzt.

[1]) W. P. WHITE, Phys. Review. **25**, 1907, 334; Zeitschr. f. Instrumentenk. **1907**, 210; neuere Verbesserungen an seinem Universalpotentiometer s. Amer. Journ. of Sc. [4] **41**, 1916, 307; **46**, 1918, 610.

[2]) F. M. JAEGER und A. SIMEK, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **22**, 1914, 762.

[3]) Vgl. W. NERNST und H. v. WARTENBERG, Ber. d. D. Phys. Ges. **4**, 1906, 146.

[4]) L. HOLBORN und F. KURLBAUM, Ann. d. Phys. **10**, 1903, 225.

Eine Schwierigkeit der optischen Temperaturmessung besteht darin, daß bei den schlecht wärmeleitenden Silikaten die Oberfläche während der Temperaturänderung eine erheblich andere Temperatur als das Innere besitzen kann. Um auch nach der optischen Methode die Temperatur im Inneren der Probekörper wie mit dem Thermoelement zu messen, wandten E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN[1]) den folgenden Kunstgriff an: Ein Tischchen aus Iridium-Metall[2]) in der Form eines Reißnagels mit dickem Stiel wurde in die Versuchssubstanz eingesenkt. Die Wärmeleitfähigkeit des Metalls ist so groß, daß auf der Oberfläche und im Inneren der Probe ungefähr dieselbe Temperatur herrscht, und Wärmetönungen im Inneren sich auf der Oberfläche durch gut sichtbare Temperaturänderungen kundgeben.

3. Die Erzeugung hoher Temperaturen im Laboratorium

Die Erhitzung größerer Mengen, z. B. zur Darstellung von Präparaten für Gleichgewichtsbestimmungen, wird gewöhnlich in Gasgebläseöfen vorgenommen, während die Messungen selbst viel besser in elektrischen Öfen ausgeführt werden. Solche Öfen gehören zwei Haupttypen an, die man als Kurzschlußöfen und Widerstandsöfen unterscheidet. Kurzschlußöfen haben einen geringen Widerstand und erfordern daher eine große Stromstärke bei niederer Spannung. Als Material der Kurzschlußöfen benutzt man z. B. ein Kohlerohr oder ein Rohr aus Platin oder Iridium, je nach der erforderlichen Temperatur. Bei den Widerstandsöfen wird meist eine Metalldrahtspirale als Heizkörper verwendet. Entsprechend dem größeren Widerstand im Vergleich zum Kurzschlußofen ist eine geringe Stromstärke mit starker Spannung nötig. Als Heizmetall kann man bis zu Temperaturen von etwa 1000 bis 1200° Nickel oder das dauerhaftere „Nichrom“ benutzen; das in jeder Hinsicht jedoch zweckmäßigste Material ist das Platin.

Die Herstellung und Verwendung von Nickeldrahtöfen für Laboratoriumszwecke wurde besonders von M. LE BLANC[3]) beschrieben. Platindrahtöfen von kleinen Dimensionen und sehr geringen Kosten, die sich für Schmelzpunktsbestimmungen gut eignen und Temperaturen bis zu 1600° zu erreichen gestatten, kann man nach den Angaben von H. E. BOEKE[4]) leicht selbst herstellen. Auf ein unten geschlossenes Rohr[5]) aus MARQUARDTscher Masse[6]) von etwa 15 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke wird eine Spirale aus Platindraht von 0,3 mm Stärke gewickelt und durch einen Brei aus MARQUARDTscher Masse und Wasser, der beim Erhitzen fest wird, verkittet. Als Wärmeschutz dient trockene MARQUARDTsche Masse und schließlich Asbest. Ein solcher Ofen erfordert bei einem Heizrohr von 10 cm Länge nur 4—5 Amp. für Temperaturen bis 1600°. Ein besonderer Vorzug dieser Öfen ist die Möglichkeit, auch bei 1500° noch

[1]) E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, Amer. Jorn. of Sc. [4] **28**, 1909, 297.

[2]) Schmelzpunkt des Iridiums: 2360° (H. v. WARTENBERG, Ber. d. D. Phys. Ges. **8**, 1910, 124).

[3]) M. LE BLANC, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 1909, 683. Vgl. auch R. LORENZ und G. v. HEVESY, ebenda. **16**, 1910, 185.

[4]) H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. **1912**, I, 97.

[5]) Von der Meißener oder Berliner Porzellanmanufaktur.

[6]) MARQUARDTsche Masse ist eine Tonmischung, die nach dem Glühen ungefähr die Zusammensetzung des Sillimanits $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Schmelzpunkt 1816°) hat.

eine Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 50° in der Minute anwenden zu können, was für das Auffinden von Reaktionen mit geringerer Wärmetönung oft vorteilhaft ist. Für den gleich zu erwähnenden Ofen nach A. L. Day gibt W. P. White[1]) als maximale Geschwindigkeit der Erhitzung bei 1500° 7° pro Minute an.

Für größere Dimensionen ist eine Wicklung des Heizdrahtes innerhalb des Porzellanrohres vorteilhaft, wie sie von Day und Clement[2]) beschrieben wurde. Die nach diesem Prinzip gebauten Öfen des Geophysikalischen Instituts in Washington sind mit Platindraht von 1,2 mm Stärke ausgestattet. Bei ihrem allerdings recht kostspieligen Bau sind sie besonders dauerhaft, auch bei längerer Erhitzung auf 1600°. Sie zeichnen sich dadurch vor den viel gebrauchten Heraeus-Öfen aus, die Temperaturen über 1400° nur kurze Zeit aufrecht zu erhalten gestatten. — Für Temperaturen bis zu 1720° empfehlen J. B. Ferguson und H. E. Merwin[3]) besondere Öfen nach dem „Kaskaden-Prinzip", in denen eine innere Wicklung von Draht einer 20%-igen Platin-Rhodium-Legierung und eine äußere von reinem Platindraht zusammenwirken. Solche Öfen lassen

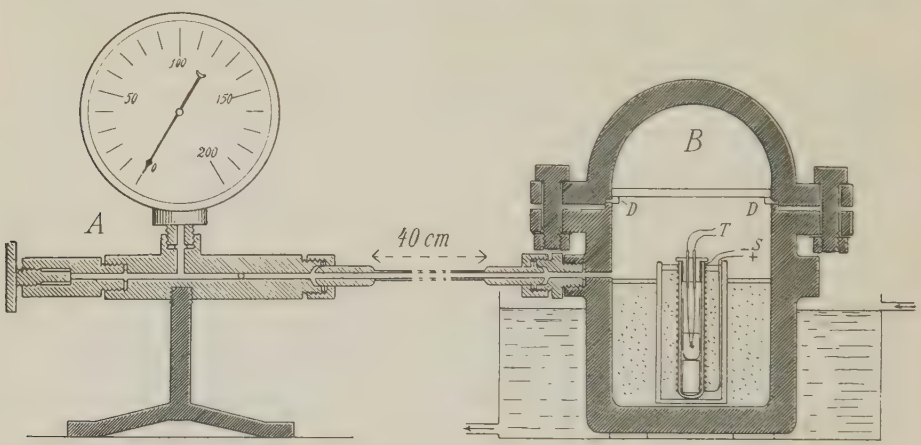


Fig. 3. Vorrichtung zum Schmelzen unter hohem Gasdruck (nach H. E. Boeke).

mehrere Stunden lang die Einstellung der genannten Hitzegrade auch in einer oxydierenden Atmosphäre zu.

Eine besondere Art der Platindraht-Widerstandsöfen ist der kleine Mikroskopofen, wie ihn C. Doelter[4]) für mineralogische Beobachtungen bei hoher Temperatur zuerst angegeben hat, und wie er später von A. L. Day und F. E. Wright[5]) verbessert wurde. Neuerdings ist die letztere Konstruktion so weit vervollkommnet worden, daß man damit die Doppelbrechung, den Auslöschungswinkel von Mineralpräparaten und ihren optischen Achsenwinkel noch bei 1200° genau messen kann[6]).

[1]) W. P. White, Zeitschr. f. anorg. Ch. **69**, 1911, 332.

[2]) A. L. Day und J. K. Clement, Amer. Journ. of Sc. [4] **26**, 1908, 411; eine handliche Form einfacher Öfen dieser Bauart beschreibt F. M. Jaeger, Anleitg. z. Ausführg. exakt. phys.-chem. Messgn. bei höh. Temp. 1913, S. 38.

[3]) J. B. Ferguson und H. E. Merwin, Amer. Journ. of Sc. [4] **46**, 1918, 417.

[4]) C. Doelter, Sitzgs.-Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. Abt. I, **113**, 1904, 495; Zentralbl. f. Min. **1909**, 567—571.

[5]) A. L. Day und F. E. Wright, Amer. Journ. of Sc. [4] **27**, 1909, 43; Zentralbl. f. Min. **1910**, 423.

[6]) F. E. Wright, Journ. Wash. Acad. of Sc. **3**, 1913, 232.

Einen Druckofen für Temperaturen bis 1600° und Drucke bis 150 Atm. gab H. E. Boeke an. Dieser besteht aus einer Gußstahlbombe von 12 cm Durchmesser und $1^1/_2$ cm Wandstärke. Sechs isolierte Durchgänge (zwei mittlere für die Stromleitung, die seitlichen für je ein Thermoelement) sind in der Wandung angebracht (Fig. 3). Der Verschluß der Bombe wird mittels eines Bleiringes D und zwölf Schrauben bewerkstelligt. Ein Druckhahn A reguliert die Verbindung der Bombe mit einer Stahlflasche mit komprimiertem Gase oder auch mit einer Kompressionspumpe. Die Druckmessung geschieht mittels eines einfachen Bourdon-Manometers. Die Heizvorrichtung entspricht in allen wesentlichen Einzelheiten den obigen Angaben.

Eine Vorrichtung für mikroskopische Beobachtung bis etwa 1200° unter einem Gasdruck bis 150 Atm. hat ebenfalls H. E. Boeke[1]) beschrieben (Fig. 4). Diese besteht im wesentlichen aus einer Erhitzungsbombe, welche im flachen Boden und Deckel je ein Fenster aus Kieselglas enthält. Der Deckel ist nach oben hohl gemacht. Zur Beob-

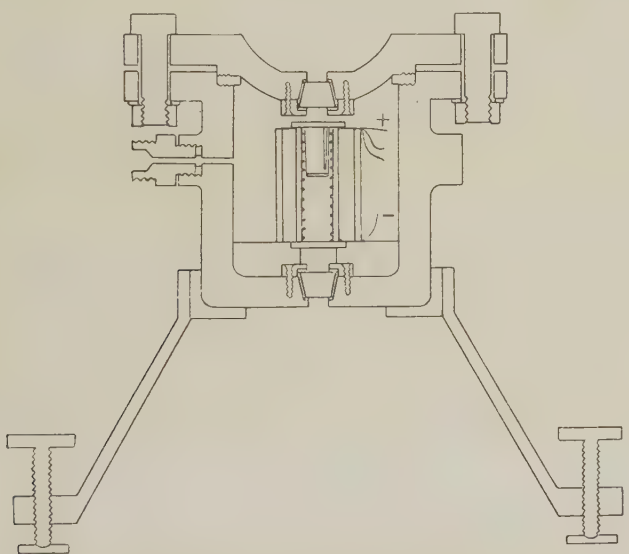


Fig. 4. Mikroskopofen zum Erhitzen unter hohem Gasdruck (nach H. E. Boeke).

achtung wird der Mikroskoptisch mit Beleuchtungsvorrichtung unter die Bombe, der Tubus mit Trieb oberhalb derselben aufgestellt und ein Objektiv von großem Objektabstand benutzt. Der Objektträger mit dem Präparat besteht aus einem Kieselglasplättchen von 12 mm Durchmesser, das mittels Platindraht in passender Höhe des Ofens aufgehängt ist. Zur Temperaturmessung wird ein Thermoelement mit seiner Lötstelle möglichst nahe an das Präparat herangebracht. Schließlich wird das Öfchen oben und unten mit größeren Platten aus Kieselglas abgeschlossen, um die sonst stark störende Turbulenz des erhitzten hochkomprimierten Gases abzuschwächen. Als Beleuchtungsvorrichtung dient zweckmäßig das durchfallende Licht einer Bogenlampe, welche das Eigenlicht des glühenden Präparates überstrahlt und durch eine berußte Glasplatte gemildert wird.

[1]) H. E. Boeke, N. Jahrb. f. Min. **1912**, I, 115.

Unter den Kurzschlußöfen hat besonders der nach den Angaben von G. TAMMANN und W. NERNST[1]) gebaute Kohlerohrofen vielfach Verwendung gefunden, der mit niedrig gespanntem Strom aus einem Wechselstromtransformator gespeist zu werden pflegt. Daneben ist eine Reihe von Öfen mit gekörnter Retortenkohle, Kryptol, Silundum usw. vorgeschlagen worden. Für eine Zusammenstellung möge auf den Aufsatz von K. HEROLD in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie 1911, I, 618—628 verwiesen werden.

Schließlich kann man bei ganz hohen Temperaturen (bis etwa 3500°) mit dem elektrischen Lichtbogen arbeiten. Für experimentell-mineralogische Zwecke finden die Lichtbogenöfen wegen der Inkonstanz ihrer Temperaturen kaum Anwendung.

Rührvorrichtungen. Bei Gleichgewichtsbestimmungen in Schmelzen ist es wesentlich, durch Rühren die Homogenität der Masse zu fördern. Jedoch macht die große Zähigkeit der meisten Silikatschmelzen die Anwendung eines Rührers so gut wie unmöglich. Gelingt das Rühren (wie bei den Schmelzen von Natrium- oder Bleisilikat), so ist dazu die von R. NACKEN[2]) angegebene Vorrichtung zweckmäßig.

4. Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck

Besonders bei der Bildung der Tiefengesteine muß die Kristallisation unter hohem Druck stattgefunden haben. Einen Anhaltspunkt über die Größe des Druckes in der Tiefe gewinnt man, indem man voraussetzt, daß der Druck dem Gewichte der überlagernden Gesteinsschichten entspricht. Allerdings wird dieser Zustand in einer starren Kugelschale, wie sie die Erdrinde darstellt, die dem Komplex der tektonischen Spannungen unterworfen ist, wohl kaum jemals zutreffen. Es ist jedoch völlig unmöglich, diesen Druckverteilungen allgemein Rechnung zu tragen[3]). Nimmt man das mittlere spezifische Gewicht der Gesteine zu 2,7 an, so würde bei 1000 m Tiefe eine Zunahme des hydrostatischen (allseitigen) Drucks von ca. 270 Atm. gelten. Weiterhin schätzt man die Dicke der festen Erdrinde auf etwa 70 km. Die Größenordnung des Drucks bei der Tiefengesteinsbildung dürfte demnach mehrere Tausend Atmosphären betragen.

Um Schlüsse aus Gleichgewichtsbestimmungen bei Atmosphärendruck auf die natürlichen Verhältnisse im Magma ziehen zu können, muß mithin besonders auf den Druckeinfluß Bedacht genommen werden.

---

[1]) G. TAMMANN und W. NERNST, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 1904, 354; s. a. diese Öfen in einer neuen vervollkommneten Form, E. LÖWENSTEIN, Zentralbl. f. Min. **1922**, 283.

[2]) R. NACKEN, Zentralbl. f. Min. **1910**, 454.

[3]) Für eine allgemeine mathematische Behandlung einiger der hier vorliegenden Probleme und viele Literaturangaben vgl. L. V. KING, Journ. of Geol. **20**, 1912, 119.

Nun ist die unmittelbare Beobachtung von hochliegenden Schmelzpunkten bei einigen Tausend Atmosphären Druck bisher noch nicht möglich gewesen, wenn auch die Vervollkommnung der technischen Hilfsmittel auf diesem Gebiete die experimentelle Lösung der Frage in den nächsten Jahren erwarten läßt[1]). Das Prinzip der Vorrichtungen zur Bestimmung heterogener Gleichgewichte unter sehr hohem Druck wurde von G. TAMMANN[2]) angegeben, der eine große Reihe derartiger Messungen bereits durchgeführt hat.

In einer Stahlbombe befindet sich ein elektrisches Öfchen; die Stromzuleitungsdrähte sind ebenso wie das Thermoelement zur Temperaturmessung druckfest isoliert eingeführt. Geschieht die Druckübertragung von der Kompressionspumpe zur Bombe mittels Öl, wie bei den meisten bisherigen Versuchen, so ist dadurch eine Temperaturgrenze von etwa 400° gezogen. Höhere Temperaturen sind erreichbar, wenn die Übertragung des Druckes mittels eines Gases stattfindet, wobei allerdings die Auflösung desselben in der Schmelze berücksichtigt werden muß[3]). Die Messung sehr hoher Drucke kann nicht mehr mit Hilfe des BOURDON-Manometers (s. o.) erfolgen, viel genauer aber ist die Bestimmung derselben durch Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes von Manganin[4]) oder Quecksilber, welche dem gesuchten Druck mit ausgesetzt sind[5]).

Außer durch direkte Messung kann die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck durch eine einfache Gleichung, die unter den Namen von CLAUSIUS und CLAPEYRON bekannt ist, mit anderen Größen in quantitative Beziehung gesetzt und somit bestimmt werden. Diese Gleichung lautet $\frac{dt}{dp} = \frac{T\,(V_{fl.} - V_{f.})}{Q}$, worin p den Druck, T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes (in Graden C. + 273°), V das spezifische Volumen und Q die Schmelzwärme bedeutet (letztere positiv für der Substanz zugeführte Wärme). Diese Formel gibt also einen quantitativen Ausdruck des schon auf S. 6 genannten Prinzips der Gleichgewichtsverschiebung für den Fall der Schmelzpunktsänderung mit dem Druck.

Die Formel ist leicht mit Hilfe des thermodynamischen Potentiales für Einstoffsysteme abzuleiten. Vergegenwärtigen wir uns, daß $\left(\frac{d\zeta}{d\tau}\right)_\varepsilon, \pi = -\eta, \left(\frac{d\zeta}{d\pi}\right)_\varepsilon, \tau = +v$ ist, so erkennen wir in einem räumlichen π-τ-ζ-Diagramm, daß in der π-ζ-Ebene die

[1]) Vgl. J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 11.

[2]) G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

[3]) TH. DES COUDRES (Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl. **62**, 1910, 296) führte Bestimmungen bis 1250° und 1200 Atm. Druck beim Wasser aus; die Druckübertragung geschah durch die Versuchssubstanz selbst. — Über den für weit niedrigere Drucke bestimmten Druckofen von H. E. BOEKE s. die Ausführungen weiter oben. Einen Druckofen konstruierte auch E. JAENECKE, vgl. Zeitschr. f. phys. Ch. **90**, 1915, 257. Ferner E. TIEDE und A. SCHLEEDE (Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 154—158) einen Kurzschlußofen, bis 2000° und 150 Atm. verwendbar (Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 1920, 1721).

[4]) Manganin ist eine Legierung von 84% Cu, 12% Mn, 4% Ni. Auch andere Verhältnisse werden angegeben.

[5]) Vgl. F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der prakt. Physik, 12. Aufl., 1914, 137.

μ-Kurve mit zunehmendem Druck ansteigt, in der τ-μ-Ebene dagegen mit zunehmender Temperatur fällt. Die divariante Änderung von $\mu_{f.}$ und $\mu_{fl.}$ mit π und τ wird durch je eine Fläche bestimmt, welche sich in einer Kurve AB, der „Schmelzkurve", schneiden. Die Projektion dieser Kurve, A′ B′, gibt die Änderung der Gleichgewichtstemperatur mit dem Druck an, welche in der obigen Gleichung gegeben ist.

Zur Anwendung der Formel in der oben genannten Fassung, ohne Zahlenkonstanten, müssen die verschiedenen Größen in übereinstimmenden Einheiten gemessen werden, also z. B. der Druck in g pro qcm (1 Atm. = 1033,3 g/qcm), das Volumen in ccm und die Wärme in Arbeitseinheiten (1 cal = 42700 g/cm). So beträgt die Schmelzpunktserhöhung $\triangle t$ des Diopsids $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$, für welche die erforderlichen Daten annähernd bekannt sind (Schmelzpunkt 1391°, spez. Gew. der Schmelze 2,83[1]), der Kristalle 3,27[1]), Schmelzwärme pro g 102 cal[2]), pro Atmosphäre

$$\triangle t = \frac{1033{,}3 \cdot (1391 + 273)}{102 \cdot 42700} \left(\frac{1}{2{,}83} - \frac{1}{3{,}27}\right) = 0{,}019°,$$

oder 19° pro 1000 Atm. — Nach J. JOHNSTON und L. H. ADAMS[3]) ist die Schmelzpunktsänderung mit dem gleichförmigen Druck selten größer als 10° und niemals größer als 40° für 1000 Atm. gefunden.

Diese Zahlen zeigen die allgemeine Größenordnung der Schmelzpunktsänderung von hochschmelzenden Mineralien mit dem Druck. Für genaue Zahlen wären exakte Dichtemessungen der flüssigen und festen Phase bei der Schmelztemperatur (vgl. S. 46ff.) und ebenfalls Bestimmungen von Schmelzwärmen (vgl. S. 79ff.) nötig.

In den allermeisten Fällen wird der Schmelzpunkt durch Druck erhöht, weil die Schmelzwärme in allen bisher untersuchten Fällen positiv gefunden wurde, und die Stoffe mit sehr wenigen Ausnahmen unter Volumvermehrung schmelzen, $V_{fl.} - V_{fest}$ also ebenfalls durchweg positiv ist. Bei Stoffen mit $V_{fl.} < V_{fest}$, wie Eis, Wismut[4]), hat man bei steigendem Druck eine Schmelzpunktserniedrigung nachgewiesen, die mit der berechneten übereinstimmt.

Der Volumeffekt und die Wärmetönung beim Schmelzen sind beide wie der Schmelzpunkt selbst vom Druck abhängig. Ein allgemeines Gesetz für diese Abhängigkeit ist bisher noch nicht gefunden, und deshalb ist auch die Integration der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung nicht möglich[5]). Bestimmt man für eine Reihe von Druckwerten den Schmelzpunkt, so lassen sich die Ergebnisse durch die Schmelzkurve (s. o.) verbinden, mit der Temperatur als Abszisse

[1]) Bei gewöhnlicher Temperatur nach E. T. ALLEN und W. P. WHITE (Amer. Journ. of Sc. [4] **27**, 1909, 14). Die Veränderung von ($V_{fl.} - V_{fest}$) mit der Temperatur wird somit vernachlässigt.

[2]) J. H. L. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen, II, 1904, 58.

[3]) J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 331.

[4]) Auch der Arsenit (reguläres Arsentrioxyd) hat eine geringere Dichte als amorphes As_2O_3 (CL. WINKLER, Journ. f. prakt. Ch. **31**, 1885, 255). Ähnliches gilt für Pseudo-Eukryptit, $LiAlSiO_4$ (vgl. Abschn. B Syst. $Si\,O_2$—Al_2O_3—Li_2O und $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$, nach G. TAMMANN, Krystallis. u. Schm. 1903, S. 262f.; Die Aggregatzustände, 1922, S. 96.

[5]) Eine angenäherte integrierte Formel wurde von J. J. VAN LAAR (Proceed. Kgl. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **1910**, 458) unter gewissen Voraussetzungen bezüglich der Molekülassoziation im festen Zustande abgeleitet.

und dem Druck als Ordinate (Fig. 5). Es hat sich nun bei zahlreichen Versuchen von G. TAMMANN[1]) herausgestellt, daß die Kurve für viele organische Stoffe gegen die Druckachse konkav ist und daher einem Temperaturmaximum zuzustreben scheint, während für einige genau untersuchte Metalle (Zinn, Wismut, Cadmium, Blei[2])) ein geradliniger Verlauf bis 2000 Atm. gefunden wurde. Aus der Gleichung S. 23 geht hervor, daß ein Temperaturmaximum erreicht wird, wenn $V_{fl.} = V_{fest}$ ist. Die Abnahme von $V_{fl.} - V_{fest}$ mit dem Druck dürfte eine allgemeine Eigenschaft des Stoffes sein, weil die Kompressibilität einer Flüssigkeit meist größer als die der entsprechenden kristallinen Phase ist; das Temperaturmaximum der Schmelzkurve ist jedoch noch in keinem Fall einer einfach schmelzenden Substanz erreicht. Oberhalb a (Fig. 5) wird $V_{fl.} - V_{fest}$ negativ, und die bei Eis und Wismut gefundenen Verhältnisse entsprächen also einem derartigen Kurvenstück.

Eine wesentliche Änderung der Schmelzwärme mit zunehmendem Druck hat sich bei TAMMANNS Versuchen nicht gezeigt. Sollte $Q = 0$ werden, so wiese die Schmelzkurve in dem Punkt b in Fig. 5 ein Druckmaximum auf, links von b riefe also eine Abkühlung die Verflüssigung einer kristallinen Phase hervor. Schließlich wird nach dem NERNSTschen Wärmesatz (s. u.) für $T = 0$ die Schmelzwärme Q verschwinden, so daß $\left(\frac{dt}{dp}\right)_{T=0}$ ein zweites Mal unendlich groß wird.

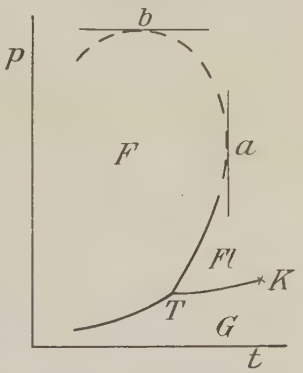


Fig. 5. Schmelzkurve (nach G. TAMMANN).

Die Schmelzkurve trifft mit der Dampfdruckkurve der festen und der flüssigen Phase in dem invarianten Tripelpunkte zusammen. Dieser ist als Projektion eines Raumpunktes im $\nu\tau\mu$-Diagramm auf die

[1]) G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, 1903. Ausführlicheres s. ferner Ann. d. Phys. **36**, 1911, 1027; Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 24ff. Vgl. auch die Untersuchung über die Schmelzpunktsänderung des Quecksilbers bis 12000 Atm. von P. W. BRIDGMAN, Proceed. Amer. Acad. **47**, 1911, 347. Über den Zusammenhang des Druck- und Temperaturmaximums der Schmelzkurve mit den neutralen Kurven für $\triangle v = 0$ und $Q = 0$ s. G. TAMMANN, Die Aggreg.-Zust., Leipzig 1922, S. 26ff. Das Maximum der Schmelztemperatur beobachtete man bei dem inkongruenten Zerfall von Glaubersalz; vgl. E. A. BLOCK, Zeitschr. f. phys. Ch. **82**, 1913, 429. — Der von P. W. BRIGDMAN (Proceed. Amer. Acad. **47**, 1911/2, 347, 439; Phys. Rev. **3**, 1914, 126, 153) untersuchte Fall beim System CO_2, daß oberhalb des Druckes von 5800 Atm. der kritische Punkt (+31°) überschritten wird, führt zu der Folgerung, daß bei noch höheren Druckwerten direkt die Überführung von Gas in den kristallisierten Zustand möglich ist. Vgl. G. TAMMANN, Die Aggreg.-Zust., 1922, S. 38.

[2]) J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 11.

$\pi\tau$-Ebene bestimmt, in welchen die drei Schnittkurven je zweier μ-Flächen einmünden.

Über die Möglichkeit geschlossener Schmelzkurven, d. h. allseitig begrenzter Stabilitätsfelder für den kristallisierten Zustand s. gleichfalls TAMMANN, a. a. O., S. 30ff. Es müßte dann ein zweiter Tripelpunkt bei kleinsten Drucken auftreten, in denen bei Temperaturerhöhung eine isotrope (Glas-) Phase kristallisierte.

Für viele Probleme der Mineralogie, Petrologie und Erdbebenforschung sowie der Vulkanologie wäre eine genaue Kenntnis der Schmelzkurven der Silikate von großer Wichtigkeit. Auch schon die Lösung der Frage nach der allgemeinen Möglichkeit des Temperatur- und Druckmaximums auf der Schmelzkurve (a und b in Fig. 5) wäre ein wichtiger Schritt vorwärts. Vorderhand muß aber die Übertragung unserer mangelhaften Kenntnisse über den Druckeinfluß beim Kristallisieren und Schmelzen auf den Zustand im Erdinnern, wie sie so oft versucht worden ist, als Spekulation bezeichnet werden.

Die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung gilt nicht nur für den Schmelzvorgang, sondern ebenfalls mut. mut. für die Beziehung von Druck und Temperatur in allen monovarianten Systemen einer beliebigen Komponentenzahl (also mit n+1 Phasen bei n Komponenten[1]).

5. Mangelhafte Gleichgewichtseinstellung. Überhitzung und Unterkühlung

Im Vorhergehenden ist nur von Gleichgewichten die Rede gewesen; namentlich bei vielen Silikaten geht jedoch die Gleichgewichtseinstellung beim Schmelzen und besonders beim Kristallisieren nur langsam oder in meßbarer Zeit überhaupt nicht vor sich. Die Erscheinung, daß Kristalle über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden können, ohne in den isotropen Zustand überzugehen, sei als Überhitzung des festen Zustandes bezeichnet. Eine solche beobachteten A. L. DAY und E. T. ALLEN[2]) bei Stoffen, die auch im flüssigen Zustande eine sehr große innere Reibung (Zähigkeit, Viskosität) aufweisen. Derartige Stoffe sind z. B. Albit, Orthoklas und Quarz.

Wird Albit 4 Stunden auf 1125° erhitzt, so zeigt sich nach der Abkühlung durch das Vorhandensein isotroper Stellen im Präparat, daß teilweise Schmelzung eingetreten ist. Solche geschmolzenen Partieen kristallisieren nämlich nicht mehr bei der Abkühlung (vgl. unten), und die Temperatur von 1125° liegt demnach schon oberhalb des Schmelzpunktes. Wurde nun eine halbe Stunde auf 1206° erhitzt, so waren nach der Abkühlung noch immer kristalline Teile vorhanden, und ebenfalls nach einer halbstündigen Erhitzung auf 1247°. Die Kristalle sind also mindestens 120° über den Schmelzpunkt erhitzt gewesen. DAY und ALLEN haben die große Viskosität der Schmelze auch bei der hohen Temperatur durch folgenden Versuch bewiesen: Ein balkenförmiges Albitbruchstück wurde an den Enden unterstützt auf 1200° erhitzt und

[1]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterog. Gleichgew. I, 1901, 28ff.

[2]) A. L. DAY und E. T. ALLEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **54**, 1905, 31. Carneg. Public. 1905, No. 31, gemeinschaftlich mit J. P. IDDINGS.

dann mit einem kräftigen Platindraht in der Mitte gedrückt. Nach der Abkühlung zeigte sich, daß teilweise Schmelzung stattgefunden, der Balken aber nur eine Durchbiegung erfahren und im übrigen seine ursprüngliche Lage beibehalten hatte; dabei wiesen auch die nicht geschmolzenen Kristallteile eine Durchbiegung auf. Dies beweist, daß jedenfalls die Schmelze sehr zähe gewesen sein muß. Dasselbe Ergebnis wurde beim Kalifeldspat erhalten.

Allerdings ist eine dauernde Erhitzung des Kristalls oberhalb der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig nicht möglich, und daher kann auch in diesen Fällen der Schmelzpunkt mittels der statischen Methode (S. 9) festgestellt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den anisotropen, kristallinen Zustand des Stoffes auch bei sehr geringer Viskosität als „feste" Phase zu bezeichnen, den isotropen, amorphen Zustand als „flüssig", auch wenn der Stoff in ihm die Sprödigkeit von Fensterglas besäße[1]). Daß viele organische Körper bei einem unzweifelhaft anisotropen, kristallinen Charakter tropfbar flüssig sind, ist seit langem bekannt. Diese manchmal gegen den Sprachgebrauch scheinbar verstoßenden Definitionen entsprechen dem Bedürfnis, für einen Zustand, der keine Unstetigkeit aufweist, auch eine einheitliche Benennung durchzuführen.

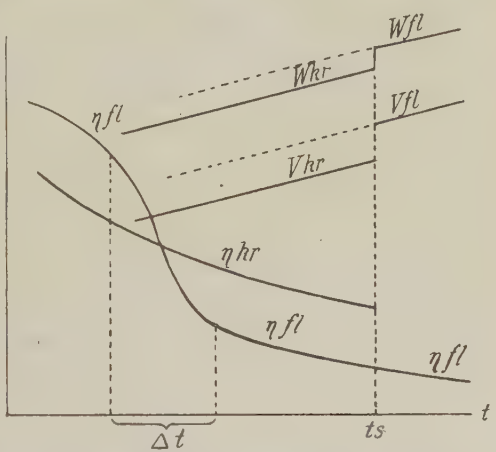


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung, des Wärmeinhaltes und des Volumens (nach TAMMANN)

Wichtiger und viel häufiger als die Überhitzung ist die Unterkühlung. Man versteht darunter die Abkühlung einer Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes, ohne daß Kristallisation eintritt. In der unterkühlten Schmelze nimmt die innere Reibung mit abnehmender Temperatur meist stark zu, bis eine spröde glasartige Masse entsteht. „Gläser" sind daher gekennzeichnet als unterkühlte Flüssigkeiten von sehr großer Viskosität.

Umgekehrt geht die Viskosität eines unterkühlten Glases beim Erhitzen in das „Erweichungsintervall" stark herab, wie dies nach G. TAMMANN[2]) in Fig. 6 dargestellt ist. $\triangle t$ sei darin das Erweichungsintervall, und man erkennt die beinahe diskontinuierliche Änderung der Zähigkeit $\eta_{fl.}$ der unterkühlten Schmelze, bis im Schmelzpunkte t_s eine wirklich diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhalts W und des Volumens v der anisotropen Phase eintritt.

Die Gesetzmäßigkeiten der Unterkühlung sind in neuerer Zeit namentlich von G. TAMMANN[3]) untersucht worden. Bei der Kristalli-

[1]) Einen weiteren amorphen, aber nicht „flüssigen" Zustand werden wir bei den Kolloiden kennen lernen (Abschn. D, Kap. 3).

[2]) Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 4f.

[3]) G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, 131—161. Die Aggregatzustände 1922, 242—272.

sation aus flüssigen Phasen hat man zwei Faktoren zu unterscheiden: 1. die Bildung von Kristallkernen; 2. das Wachstum der Kerne. Für den ersten Faktor ist die Kernzahl, die Zahl der in der Volum- und Zeiteinheit spontan gebildeten Kristallkeime, wesentlich, für den zweiten die Kristallisationsgeschwindigkeit (KG.), die als die Geschwindigkeit der Grenzverschiebung zwischen der festen und der flüssigen Phase definiert werden kann[1]). Die Art des Wachstums (polyedrisch oder verrundet, grob- oder feinkörnig, als Skelette, Nadeln, Tafeln oder ebenmäßig usw.) soll erst später besprochen werden (vgl. Abschn. E, Kap. I).

Die Resultante der beiden genannten Faktoren wollen wir als die Kristallisationsfähigkeit[2]) bezeichnen.

Beim Schmelzpunkte ist sowohl die Kernzahl wie die KG. gleich null. Beide Größen wachsen mit zunehmender Unterkühlung erst an und nehmen nach Durchschreitung eines Maximums wieder ab, bis sie mehr oder weniger bald praktisch auf Null sinken. Das Maximum der Kernzahl[3]) ist meist sehr ausgeprägt, dasjenige der KG. dagegen verschieden. Ist die KG. relativ groß (bei Stoffen, die in einer Kapillare kristallisieren, über 3 mm pro Minute[4])), so ist das Maximum sehr flach, d. h. über einen Bereich von ca. 20° bis ca. 70° unter dem Schmelzpunkt ist die KG. von der Unterkühlung der Schmelze nahezu unabhängig. Ist die KG. dagegen geringer, so ist das Maximum mehr oder weniger scharf ausgebildet.

Bezüglich der KG. ist das anfängliche Zunehmen bei sinkender Temperatur auffällig, weil sonst allgemein bei sinkender Temperatur die Geschwindigkeit chemischer Prozesse stark abnimmt. Man muß jedoch bedenken, daß bei der Kristallisation Wärme frei wird, und daß an der fortschreitenden Grenze zwischen den Kristallen und der Schmelze daher eine höhere Temperatur herrscht als in der übrigen Masse[5]). Könnte

[1]) Ein gutes Demonstrationsbeispiel für Kernbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit bietet das Diphenylamin (Schmelzpunkt ca. 54°), das man in einem etwa 70 cm langen engen horizontal liegenden Glasrohr aufschmilzt und abkühlen läßt. Einen eigenartigen Versuch, die KG. von Metallen zu messen, s. bei J. Czochralski, Zeitschr. f. phys. Ch. **92**, 1917, 219.

[2]) Eingehende Untersuchungen über diesen Gegenstand s. bei G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig 1922, S. 223ff.; s. a. P. Othmer, Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1914, 209; K. Schaum, ebendort **120**, 1922, 241—260.

[3]) Über eine darauf sich gründende Methode, spontane Kristallisation zu erzwingen, s. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Ch. **87**, 1914, 248—252. Vgl. J. Ponomareff, ebendort **89**, 1914, 383f.

[4]) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Ch. **81**, 1912, 171.

[5]) Nach Messungen von R. Nacken (N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 145) ist allerdings die Temperatur von Kristallen, die in unterkühlter Schmelze wachsen, stets niedriger als die Schmelztemperatur und sinkt mit zunehmender Unterkühlung. Nach Nackens Anschauung (s. Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 192) ist es auch nicht richtig, den Anstieg der KG. mit abnehmender Temperatur als scheinbar zu bezeichnen, sondern die KG. ist wirklich für einzelne Flächen verschieden, und stark zunehmend mit abnehmender Unterkühlung.

man den Prozeß völlig isotherm verlaufen lassen, also die Kristallisationswärme unendlich schnell abführen, so nähme wahrscheinlich die Wachstumsgeschwindigkeit der Kerne mit zunehmender Unterkühlung stetig ab, ohne ein Maximum zu durchschreiten. Diese Ansicht wird durch Messungen von E. VON PICKARDT[1]) unterstützt, der in vielen Fällen eine Abnahme der KG. durch Zusatz von Fremdstoffen zur Schmelze und entsprechende Erniedrigung des Schmelzpunktes nachwies[2]).

Für abnorme Fälle der KG. stellte G. TAMMANN (a. a. O. S. 185) eine Hypothese auf, die namentlich auch für Silikatschmelzen Beachtung verdient. Auf der Grenze zwischen den Kristallen und der unterkühlten Schmelze herrscht eine bei großer KG. wesentlich höhere Temperatur als in der Schmelze selbst, und die Erwärmung der Schmelze geht bei der fortschreitenden Kristallisation sehr schnell vor sich. Ist nun der Molekularzustand der Schmelze mit der Temperatur veränderlich, so kann es leicht vorkommen, daß die Gleichgewichtsverschiebung mit der schnellen Temperaturänderung nicht Schritt halten kann. Eine derartige „Hysteresis" wird dann durch eine abnorme Abhängigkeit der KG. von der Temperatur aufgedeckt. Eine Prüfung an vielen organischen Stoffen und einigen Salzen durch K. GRINAKOWSKY[3]) erwies die TAMMANNsche Hypothese in ihrer jetzigen Form als nicht haltbar. Trotzdem sollte sie berücksichtigt werden, solange die Natur der KG. noch so sehr im Dunkeln liegt. Andere Erscheinungen, die über Molekülassoziation und -dissoziation in der Schmelze Aufschluß zu geben vermögen, sind im nächsten Abschnitt besprochen.

In Fig. 7 sind die Verhältnisse bei der Aufhebung der Unterkühlung schematisch dargestellt. Durch Superposition der Kurven für die Kernzahl und die KG. erhält man diejenige der Kristallisationsfähigkeit (gestrichelt), die ebenfalls ein Maximum aufweisen muß. Die Temperatur dieses Maximums ist die „Optimumtemperatur" für die Aufhebung der Unterkühlung, was man die „Entglasung" zu nennen pflegt.

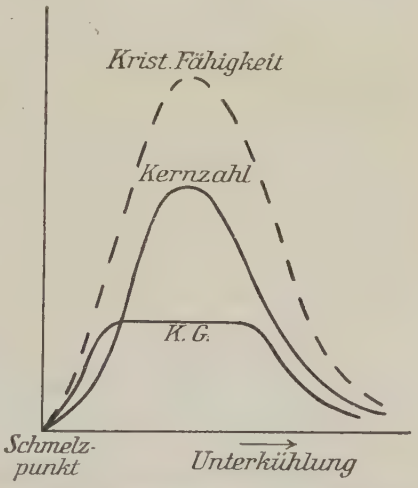


Fig. 7. Kristallisationsfähigkeit in Beziehung zur Kernzahl und Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ein gutes Beispiel für die Optimumtemperatur der Entglasung bildet das Natriumsilikat Na_2SiO_3. Stellt man ein Glas dieser Zusammensetzung durch schnelle Abkühlung der Schmelze im Platintiegel dar und erhitzt man das bei gewöhnlicher Temperatur praktisch unbegrenzt lang haltbare Glas über dem Bunsenbrenner auf beginnende Rot-

---

[1]) E. VON PICKARDT, Zeitschr. f. phys. Ch. **42**, 1903, 17. Vgl. auch G. TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Ch. **81**, 1912, 172.

[2]) Die Abnahme der KG. durch Fremdstoffe kann allerdings auch durch Adsorption des Fremdstoffes auf der Kristalloberfläche bedingt sein (H. FREUNDLICH, Zeitschr. f. phys. Ch. **75**, 1910, 245; R. MARC, TSCHERM. Min. Mitt. **31**, 1912, 125, wo auch weitere Literatur angegeben wird).

[3]) Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **45**, 1913, 1210; nach einem Ref. im Chem. Centr.-Bl. **1913**, II, 2076.

glut, so findet ein plötzliches Aufleuchten der Masse statt durch die bei der Entglasung freiwerdende Kristallisationswärme[1]).

In den meisten Fällen genügt die Kristallisationswärme bei unterkühlten Silikaten jedoch nicht, um den eigentlichen Schmelzpunkt zu erreichen. Deshalb sind auch Abkühlungskurven zur Feststellung von Gleichgewichten in Silikatsystemen nur ausnahmsweise brauchbar (vgl. S. 12). Die Entglasung von natürlichen Gesteinsgläsern durch Erhitzen ist wiederholt beobachtet worden.

Den Einfluß der linearen KG. auf die Form der in den Schmelzen wachsenden Kristalle betrachtete G. TAMMANN[2]) ausführlich.

V. SCHUMOFF-DELEANO und E. DITTLER[3]) führten Bestimmungen der Kernzahl mit Hilfe des DOELTERschen Heizmikroskops und eines Netzmikrometer-Okulares bei einigen natürlichen Silikaten aus, so bei Gehlenit, Melilith, Hedenbergit, Diopsid, Aegirin und beim Spinell. Die obige Reihenfolge der Silikate entspricht der ungefähren Größe der Kernzahl (Gehlenit zeigt die größte, Aegirin die geringste); ein Maximum der Kernzahl zeigte sich bei den eisenhaltigen Mineralien 50—80° unter dem Schmelzpunkt, bei den eisenarmen (Spinell, Gehlenit, Diopsid) erst 100—180° unterhalb desselben.

Die lineare Kristallationsgeschwindigkeit geschmolzener natürlicher Silikate wurde mikroskopisch von E. KITTL[4]) untersucht. Die Größe als Funktion der Unterkühlung läßt meist ein scharf ausgeprägtes Maximum 20—30° unterhalb der Temperatur des Beginns der Kristallisation erkennen. Das für organische Verbindungen charakteristische abgeflachte Maximum der KG. hat man also hier nicht beobachtet. Über das Wachstum von Kristallpolyedern in ihren Schmelzphasen hat R. NACKEN[5]) wichtige Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse besonders durch das Vorkommen verrundeter, kegelförmig-ellipsoidischer Kristallwachstumsformen in Abhängigkeit vom Wärmestrom bei der Abkühlung beachtenswert erscheinen. Eine darauf sich gründende Methode zur Darstellung großer homogener Kristalle ist von erheblicher praktisch-kristallographischer Bedeutung.

Bei geringer Unterkühlung bildeten sich z. B. bei Salol und Benzophenon langsam flächenreiche Polyeder, wenn an einem Kupferdrahte mit halbkugeligem Ende in der Schmelze Kristalle wuchsen. Erwärmte man nun wieder, bis die Unterkühlung nur etwa 0,5° betrug, so rundeten sich unter beständigem Wachstum der Kristalle die Kanten ab, bis schließlich dieselben in Halbkugelform übergingen. Bei Zunahme der Unterkühlung

[1]) W. GUERTLER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **40**, 1904, 270. — Das Erglühen der sog. pyrognomischen Mineralien, besonders des Gadolinits von Ytterby, bei Temperaturerhöhung wird von TH. LIEBISCH (Sitzgs.-Ber. Berl. Akad. d. Wiss. **1910**, 350) ebenfalls als eine plötzlich einsetzende Entglasung gedeutet.

[2]) G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 18ff. Die Aggregatzustände 1922, 262.

[3]) V. SCHUMOFF-DELEANO und E. DITTLER, Zentralbl. f. Min. **1911**, 753.

[4]) E. KITTL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **77**, 1912, 335.

[5]) R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. 1915, II, 133—164.

treten wieder zahlreiche Ebenen am Kristalle auf, bei sehr großen Unterkühlungen endlich die von TAMMANN beschriebenen Kristallfäden mit Flächen maximaler KG. als Endigungen. Bei ganz geringen Unterkühlungen sind demnach alle Vektoren der KG. einander gleich, bei größeren aber differenzieren sie sich, wodurch die eben begrenzten Polyeder entstehen, und bei den stärksten Unterkühlungen werden nur noch die den größten KG.-Vektoren zugehörigen Formen ausgebildet, wodurch die Kristallfäden (und Sphärolithe im freien Raume) entstehen.

Gerade das Nebeneinanderauftreten von Flächen neben gerundeten Partieen ist nach NACKEN ein Beweis dafür, daß die Oberflächen wachsender Kristalle nicht mehr Schmelztemperatur besitzen, sondern durch die wachsende Kristallschicht hindurch bis in die Schmelze hinein Unterkühlung herrscht (vgl. S. 25).

Der Einfluß der Kernzahl macht sich in Dünnschliffen von Oberflächengesteinen nicht selten bemerkbar, indem glasige Einschlüsse der Grundmasse in den Einsprenglingen vorhanden sind, während die Grundmasse selbst entglast ist (z. B. in manchen Quarzporphyren). Im kleinen Raume des Einschlusses haben sich keine Kerne gebildet, wohl aber in der ausgedehnten Grundmasse.

Wartet man nicht die spontane Kernbildung ab, sondern impft mit einem Kristallbruchstück[1]) der zu erwartenden festen Phase — oft genügt auch ein solches eines verwandten (isomorphen) Stoffes (s. S. 102), oder sogar ein beliebiges festes Körnchen —, so wird die Kernbildung dadurch sehr gefördert und die Unterkühlung aufgehoben. Ist die KG. jedoch sehr gering, wie bei vielen Silikaten, so kann die glasig unterkühlte Phase auch trotz des Vorhandenseins von Kristallkeimen durch geologische Zeiträume hindurch bestehen bleiben, wie es in den zahlreichen Gesteinsgläsern allgemein bekannt ist.

Über die Bildung von Sphärolithen aus Silikatschmelzen im Gegensatz zur „Kristallit"-Bildung aus Metallschmelzen s. G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 2. Über Bildung verrundeter Kristalle aus Schmelzen s. ebenda S. 174f.

Über den Einfluß des Druckes auf die KG. und das spontane Kristallisationsvermögen machte M. HASSELBLATT[2]) wichtige Angaben. An 13 Stoffen bei Drucken bis zu 2000 kg/cm² stellte er fest, daß der Typus der Abhängigkeit der KG. von der Temperatur oder Umgebung auch bei hohen Drucken erhalten bleibt. Das Gebiet, in welchem die KG. von der Unterkühlung unabhängig ist, d. h. das Gebiet des flachen Maximums (Fig. 7), liegt ungefähr bei gleichen Unterkühlungsgraden; da der Schmelzpunkt sich nach höheren Temperaturen bei höherem Drucke verschiebt, gilt ein Gleiches für die Lage dieses Maximums. In manchen Fällen nimmt die maximale KG. durch Drucksteigerung zu, in anderen bleibt sie ungeändert, in der Mehrzahl der Fälle verringert sie sich. Bedenkt

[1]) Die Größe der wirksamen Kristallbruchstücke wird durch eine Impfschwelle begrenzt, welche der Größenordnung nach bei ca. 10^{-11} cm³ liegt (vgl. W. OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Ch. **22**, 1897, 289; A. JOHNSEN, Zentralbl. f. Min. **1917**, 87f.).

[2]) M. HASSELBLATT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **119**, 1921, 325—369; vgl. J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 313.

man, daß mit dem Druck auch die Temperatur der Kristallisationsgrenze zunimmt, so kann man allgemein annehmen, daß der Druck für sich allein die maximale KG. herabsetzt. Die Verschiebung der maximalen Kernzahl (als einfache Funktion des spontanen Kristallisationsvermögens) mit dem Druck kommt im allgemeinen der Verschiebung des Schmelzpunktes nahe. Die maximale KZ. wird z. B. bei Piperin durch Drucksteigerung von 1 auf 1000 kg/cm² verdoppelt, das Maximum zu einer 35° höheren Temperatur verschoben; in anderen Fällen (Papaverin) ist die maximale KZ. auch bei 1000 kg/cm² die gleiche wie bei 1 kg/cm².

II. Die Eigenschaften der Silikatschmelzen

(innere Reibung, galvanisches Verhalten, Molekularzustand, Dichte usw.)

Während unsere Kenntnisse über die heterogenen Gleichgewichte bei Silikatschmelzen schon ziemlich umfangreich sind, stecken die Untersuchungen über Gleichgewichte und Eigenschaften der stofflich homogenen Schmelzen noch immer in den Anfängen. Trotzdem liegen gerade hier Probleme vor, die Grundfragen der Petrologie wie die der magmatischen Differentiation und der Stoffverteilung in basischen und sauren Magmen berühren. Eine gewisse Analogie ist in den Salzschmelzen gegeben, die schon Gegenstand vielseitiger Untersuchungen gewesen sind, wo aber noch in wesentlichen Punkten, namentlich bezüglich des Molekularzustandes, Unsicherheit herrscht. Die weiter gediehene physikalische Chemie der wässrigen Lösungen hat sich bisher nur in geringem Umfange auf die Salzschmelzen übertragen lassen; der nachfolgende Abschnitt wird also nur einige allgemeine Andeutungen enthalten können.

1. Innere Reibung und Diffusion

Nach allgemeiner Erfahrung hängt die Kristallisationsfähigkeit einer Schmelze wesentlich von ihrer inneren Reibung (Viskosität[1]), Zähigkeit) ab. Je zäher die Schmelze ist, um so schwieriger geht im allgemeinen die Kristallisation vor sich. Nicht nur bezüglich der Kristallisationsfähigkeit, sondern auch im Hinblick auf die Erscheinungen der Injektionen und der vulkanischen Tätigkeit bildet die Bestimmung der Viskosität von Silikatschmelzen eine wichtige Aufgabe der experimentellen Mineralogie und Petrologie. Die hier zur Verfügung stehenden Methoden wurden bei geschmolzenen Salzen schon mehrfach angewandt und sind im wesentlichen die folgenden:

[1]) Den reziproken Wert der Viskosität bezeichnet man als Fluidität. Vgl. C. Drucker, Zeitschr. f. phys. Ch. **92**, 1917, 287.

1. Ausflußgeschwindigkeit aus engen Röhren (Platinkapillaren)[1];
2. Widerstand gegen eine sich in der Schmelze langsam bewegende bezw. absinkende Masse[2];
3. Dämpfung eines mit der Schmelze gefüllten schwingenden Gefäßes.

Qualitative Daten über die Viskosität von Silikatschmelzen sind namentlich von J. H. L. VOGT[3]), C. DOELTER[4]) und E. GREINER[5]) gesammelt. Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit von Kristallen in Silikatschmelzen zog N. L. BOWEN[6]) Schlüsse auf die Viskosität von solchen ternären Schmelzen. Die Ergebnisse stimmen im großen und ganzen überein:

Schmelzen mit geringem SiO_2-Gehalt sind unter sonst gleichen Bedingungen der Zusammensetzung und der Temperatur dünnflüssiger als kieselsäurereiche;

Eisen- und Manganoxyd verringern die Viskosität;

ebenso Magnesium- im Vergleich zum Calciumoxyd;

Aluminiumoxyd wirkt wie SiO_2 vergrößernd auf die Viskosität;

Temperaturerhöhung verringert die Viskosität von Flüssigkeiten meist erheblich, durch Druck wird sie dagegen vermehrt[7]).

C. DOELTER und H. SIRK[8]) führten eine erste quantitativ-absolute Viskositätsmessung bei Silikatschmelzen (des Diopsides) nach der oben unter 2. genannten Methode aus. Es ergab sich bei 1300° eine fünfmal größere Viskosität als die von Rizinusöl bei gewöhnlicher Temperatur (Reibungskoeffizient des Rizinusöles bei 22,6° nach G. KAHLBAUM und S. RAEBER[9]) 7,908, für Wasser bei 22,8° 0,009456; bei 8° ist Rizinusöl 1583-mal zäher als Wasser von 0°).

Sehr beachtenswert sind die Ausführungen von O. FAUST[10]) über die Änderung der inneren Reibung mit dem Druck. Die Isobaren

---

[1]) Vgl. GOODWIN und MALLEY, Phys. Rev. **26**, 1908, 28.

[2]) Vgl. C. E. FAWSITT, Journ. Chem. Soc. London. **93**, 1908, 1299; K. ARNDT, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 1908, 578. S. besonders auch A. HOECHBERG, Dissert. Frankfurt a. M. 1915, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 317, dort ausführliche Literaturangaben. Für die Theorie s. a. W. E. WILLIAMS, Phil. Mag. **29**, 1915, 526.

[3]) J. H. L. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen. II, 1904, 162.

[4]) C. DOELTER, Zentralbl. f. Min. **1906**, 193.

[5]) E. GREINER, Dissert. Jena 1907; Ref. N. Jahrb. f. Min. **1908**, II, 152.

[6]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **39**, 1915, 185.

[7]) Literatur bei J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 305. Nach E. VAN AUBEL (Compt. rend. **173**, 1921, 384—387), ist die Temperaturabhängigkeit der Fluidität (reziproken Viskosität) gegeben durch die Beziehung $\varphi = a + b \log (\Theta - t)$, wenn Θ die kritische Temperatur bedeutet.

[8]) C. DOELTER und H. SIRK, Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. **120**, 1911, 659.

[9]) G. KAHLBAUM und S. RAEBER, Abh. Leopold. Akad. d. Naturf. Halle. **84**, 1905, 203.

[10]) O. FAUST, Zeitschr. f. phys. Ch. **86**, 1914, 479—495.

der inneren Reibung verlaufen für nichtassoziierte Flüssigkeiten bei höheren Drucken geradlinig, bei assoziierten Flüssigkeiten ändert sich der Druckeinfluß auf die Viskosität stark mit der Temperatur, bei nichtassoziierten (normalen) Flüssigkeiten nur sehr wenig.

In nahem Zusammenhang mit der inneren Reibung steht die Diffusion in Flüssigkeiten, und zwar ist bei gleicher treibender Kraft (bei gleichem osmotischem Druck) die Diffusionsgeschwindigkeit der inneren Reibung umgekehrt proportional[1]). Entsprechend der großen Viskosität von Silikatschmelzen hat man die Aufhebung von Konzentrationsunterschieden durch Diffusion in solchen als sehr langsam befunden.

Die Diffusion in Flüssigkeiten gehorcht dem 1855 von A. Fick gefundenen Gesetz $dm = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$, worin dm die in der Zeit dt durch einen Querschnitt von q cm^2 wandernde Menge des Stoffes bedeutet, wenn das Konzentrationsgefälle in der Richtung x dc/dx beträgt. D ist der Diffusionskoeffizient und gibt die Substanzmenge an, die bei einem Konzentrationsgefälle gleich 1 in der Zeiteinheit durch 1 cm^2 wandert.

K. Endell[2]) sammelte viele in der Literatur vorhandene qualitative Beobachtungen über die Diffusion in Silikatschmelzen. Quantitative Messungen wurden zuerst von G. Schulze[3]) ausgeführt, indem er die Diffusion von Silberionen aus geschmolzenem Silbernitrat in Thüringer Glas untersuchte und mit der von E. Warburg[4]) darüber entwickelten Theorie verglich. Bei dieser Diffusion tritt für jedes hineinwandernde Silberion ein Natriumion aus, und zwar ist die eintretende Silbermenge entsprechend der Theorie der Wurzel aus der Diffusionsdauer und, bei Änderung der Temperatur, der Wurzel aus der Leitfähigkeit des Glases × der absoluten Temperatur proportional. In einigen anderen Punkten war jedoch eine Abweichung von Theorie und Erfahrung zu verzeichnen. Nachdem hier der Anfang exakter Diffusionsmessungen in Silikatschmelzen (bezw. den als Glas bezeichneten unterkühlten Schmelzen) gemacht worden ist, darf man hoffen, daß auch auf diesem Wege die Bestimmung der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen in der

[1]) W. Nernst, Theoret. Chem. 1920, S. 15; s. a. A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 1905, 549.

[2]) K. Endell, N. Jahrb. f. Min. **1913**, II, 129. Vgl. auch J. V. Elsden, Principles of chemical Geology. 1910, Kap. III.

[3]) G. Schulze, Ann. d. Phys. **40**, 1913, 335; s. a. Zeitschr. f. phys. Ch. **89**, 1915, 168, und die Bemerkungen von E. Heydweiller, ebenda, S. 640. — Für Versuche mit AgCl und AgBr siehe G. Schulze, Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 1913, 122. — Weiterhin A. Hoechberg, Dissert. Frankfurt a. M. 1915, S. 65; Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 317.

[4]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **40**, 1913, 327.

Schmelze und des elektrolytischen Dissoziationszustandes derselben (vgl. S. 38f.) möglich sein wird. Besonders R. Lorenz und W. Nernst[1]) haben auf diese Beziehungen hingewiesen.

Vor kurzem hat N. L. Bowen[2]) wichtige Diffusionsversuche angestellt, bei denen er eine Schmelze von Diopsid mit solchen von Plagioklas (Ab_2An_1, Ab_1An_1 und Ab_1An_2) überschichtete und durch Bestimmung der Brechungsindices der bei rascher Abkühlung in bestimmten Diffusionsstadien erhaltenen Glaskörper die schichtweise Änderung ihrer Zusammensetzung feststellte. Auf diese Weise gelangte er zu quantitativen Angaben über den Diffusionskoeffizienten, welche zwischen 0,015 cm^2/Tag für die Diffusion des Diopsids in Ab_2An_1 und 0,2 cm^2/Tag für dieselbe in Ab_1An_2 (bei $t = 1500^0$) schwankten. Durch die sehr erheblichen Unterschiede der Viskosität der verschiedenen Plagioklasschmelzen stellten sich auch starke Verschiedenheiten der Diffusionskonstanten in verschiedenen Schichten beim gleichen Versuche ein, so daß die genannten Werte nur als Durchschnittszahlen gelten können. — Die Größenordnung der genannten Diffusionskoeffizienten ist bedeutungsvoll, sie entspricht derjenigen sehr viskoser organischer Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur, ist wesentlich kleiner als bei geschmolzenen Metallen und Salzen, aber größer als bei Metallen in festem Zustande (Abschn. F, Kap. 2).

2. Oberflächenspannung

Die Änderung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit der Temperatur steht in einer einfachen Beziehung zu ihrem Molekularzustand. Nennt man das Molekularvolumen der Flüssigkeit V (gleich Molekulargewicht mal spezifischem Volumen) und den Koeffizienten der Oberflächenspannung γ, definiert als die Energie, die notwendig ist, um die Oberfläche einer Flüssigkeit um 1 cm^2 zu vergrößern, so ist $V^{2/3}$ der Oberfläche eines in Kugelform gedachten Molvolumens und $V^{2/3} \cdot \gamma$ der Oberflächenenergie dieser Masse proportional. Man bezeichnet $V^{2/3} \cdot \gamma$ als molekulare Oberflächenenergie, läßt also den Zahlenfaktor für das Verhältnis der Kugeloberfläche zu $V^{2/3}$ ($\sqrt[3]{36\pi}$) fort.

Es wurde nun von Baron Eötvös (1886) aus dem Gesetze der „übereinstimmenden Zustände“ gefolgert, daß die molekulare Oberflächenenergie bei vielen Flüssigkeiten pro Grad Temperaturzunahme um denselben Betrag abnimmt, daß also der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie von der Natur der Flüssigkeit und ebenfalls von der Höhe der Temperatur unabhängig ist:

$$\frac{d}{dt}(V^{2/3} \cdot \gamma) = -k.$$

[1]) W. Nernst, Theoret. Ch. 1920, S. 434.

[2]) N. L. Bowen, Journ. of. Geol. **29**, 1921. 295—317.

Diese Gleichung gilt nur in einiger Entfernung (wenigstens ca. 35°) von der kritischen Temperatur, was jedoch für Salz- oder Silikatschmelzen mit sehr hoher kritischer Temperatur nicht weiter in Betracht kommt. Namentlich W. RAMSAY und J. SHIELDS[1]) haben das Beobachtungsmaterial wesentlich ausgedehnt. Es stellte sich dabei heraus, daß k nur für normale, nicht assoziierte, also monomolekulare Flüssigkeiten eine Konstante (im Mittel 2,25) ist, während für Flüssigkeiten, die auch nach ihren sonstigen Eigenschaften für assoziiert gelten müssen, k kleiner und von der Temperatur abhängig gefunden wurde. Normale Flüssigkeiten sind z. B.: Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff; anomale, assoziierte: Wasser, Phenol, usw. Die Größe von k liefert indessen kein zuverlässiges Mittel, um über den Molekularzustand der Flüssigkeiten auch nur einen qualitativen Schluß zu ziehen.

Bei geschmolzenen Salzen hat man auffallend kleine Werte für k gefunden, was auf eine erhebliche Assoziation ihrer Moleküle schließen ließe, wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände und die Regel von EÖTVÖS auch bei Flüssigkeiten dieser Art angewendet werden dürfte. Bei Silikaten stehen Untersuchungen über diesen Gegenstand noch aus. Von Wichtigkeit sind die Beobachtungen von A. H. R. MÜLLER[2]), daß Schmelzen mit anomalen Werten für k auch eine abnormale Kristallisationsgeschwindigkeits-Funktion der Temperatur zeigen (vergl. S. 29).

Bei geschmolzenen Salzen bestimmten R. LORENZ und seine Schüler[3]) nach dem Vorgang von FOUSSEREAU den Koeffizienten γ nach der Methode der kapillaren Steighöhe unter Benutzung einer Formel von POISEUILLE. F. M. JAEGER verwirft dieses Verfahren wegen der erheblichen Schwierigkeiten, eine geeignete chemisch völlig widerstandsfähige und dabei doch durchsichtige Kapillare zu beschaffen. Er erhielt in dem Temperaturbereich zwischen $-80°$ und $+1650°$ sehr genaue Resultate mittels einer von M. CANTOR herrührenden und von R. FEUSTEL näher ausgearbeiteten Methode[4]), nach welcher langsam Luftblasen aus

[1]) W. RAMSAY und J. SHIELDS, Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 1893, 433.

[2]) A. H. R. MÜLLER, Zeitschr. f. phys. Ch. **86**, 1913, 177—242.

[3]) R. LORENZ und F. KAUFLER, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 1908, 3727; R. LORENZ und H. T. KALMUS, Zeitschr. f. phys. Ch. **59**, 1907, 244; s. a. R. LORENZ und A. LIEBMANN, ebenda. **83**, 1913, 459; A. HOECHBERG, Dissert. Frankfurt a. M. 1915; Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 301.

[4]) F. M. JAEGER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **101**, 1917, 1—214; dort insbesondere wertvolle Einzelheiten über die Apparatur, z. B. über das vom Verf. verwendete Zweiflüssigkeits-Manometer. Die Versuche erstreckten sich auf reines Wasser, kolloidale Sole, isotrope und anisotrope organische Flüssigkeiten und eine größere Anzahl von geschmolzenen Salzen wie NaCl, Na_2SO_4, Na_2MoO_4 usw. S. a. Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **23**, 1914, 330, 416, 611, 627; **24**, 1915, 75, 205; **25**, 1916, 284.

Ferner s. M. CANTOR, Wied. Ann. **47**, 1892, 399; R. FEUSTEL, Drudes Ann. **16** 1905, 61; F. KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Phys. 12. Aufl., 1914, 261.

der feinen Öffnung einer scharfrandigen Kapillare aus 10%iger Platin-Rhodium-Legierung ausgepreßt werden; der Druck, bei welchem die Blasen platzen, steht zu γ in einer einfachen Beziehung, in welche nur noch die Dichte der Schmelze und der Radius der kapillaren Öffnung eintreten.

Die von QUINCKE[1]) angegebene Methode der Bestimmung des Tropfengewichtes ist unbedingt zu verwerfen[2]). STOECKER[3]) bestimmte die Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen mit Hilfe einer Methode, bei der die Schwingungen eines aus einer Öffnung von elliptischem Querschnitt heraustretenden Flüssigkeitsstrahles photographisch registriert werden. Eventuell wäre eine Übertragung dieses Verfahrens auf Silikatschmelzen möglich.

3. Elektrische Leitfähigkeit

Geschmolzene Salze und Silikate sind gute Leiter der Elektrizität, und zwar findet Ionenleitung mit Stofftransport statt, im Gegensatz zu der Elektronenleitung ohne Stofftransport bei den Metallen, metallischen Oxyden und Sulfiden. Das elektrische Leitvermögen der geschmolzenen Salze und Silikate unterscheidet sich auch durch die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit wesentlich von der metallischen (siehe Fig. 8 nach R. LORENZ[4])) (s. a. weiter unten).

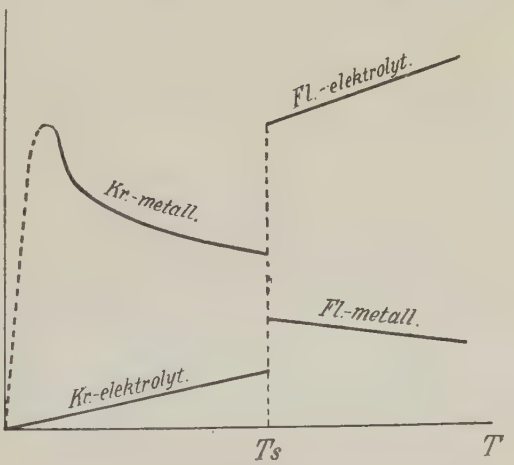


Fig. 8.
Metallisches und elektrolytisches Leitvermögen.

Bei den wässrigen Lösungen hat das Studium der elektrischen Leitfähigkeit die Kenntnis des Molekularzustandes in hohem Maße gefördert, und es lag nahe, eine ähnliche Aufklärung auch in bezug auf geschmolzene Salze zu erwarten; um so mehr, als man es hier mit einem einzigen Stoff zu tun hat, während bei wässrigen (oder sonstigen) Lösungen mehrere Komponenten, insbesondere auch chemische Wechsel-

[1]) G. QUINCKE, Pogg. Ann. **134**, 1867, 367; **135**, 1868, 621; **138**, 1869, 141.

[2]) S. auch S. MOTYLEWSKY, Zeitschr. f. anorg. Ch. **38**, 1903, 410; J. F. BOTTOMLEY, Journ. Chem. Soc. **83**, 1903, 1421 und neuerdings J. LIVINGSTON R. MORGAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1915, 1461.

[3]) STOECKER, Zeitschr. f. phys. Ch. **94**, 1920, 149. Über die Theorie s. LORD RAYLEIGH, Proceed. Roy. Soc. London. **29**, 1879, 71; N. BOHR, Phil. Trans. A, **1909**, 209, 281.

[4]) R. LORENZ, Elektrol. geschmolz. Salze, Halle 1905, II, 199. S. auch G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 40ff.

wirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper, Bildung von hydratisierten Ionen usw. im Spiele sind. Aber gerade, daß der leitende Bestandteil in großer Verdünnung in einem nahezu nicht leitenden Medium untersucht wird, hat sich bei den wässrigen Lösungen als sehr wesentlich erwiesen, ein Umstand, der bei den Salz- und Silikatschmelzen fehlt. Wenn auch deshalb der Versuch, aus dem galvanischen Verhalten solcher Schmelzen ihren Molekularzustand zu erschließen, bislang noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt hat, so beansprucht doch diese Methode für den genannten Zweck das größte Interesse.

Durch sorgfältige Untersuchungen von RICHARDS und STULL[1]) und die zahlreichen Arbeiten von R. LORENZ[2]) mit seinen Schülern ist nachgewiesen, daß auch für Salzschmelzen das FARADAYsche Gesetz quantitativ gilt, daß also lediglich eine elektrolytische Leitung vorliegt. Naturgemäß gilt dasselbe auch für die festen Salze, eine Anschauung, welche durch die Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen über den Aufbau der Kristalle aus Ionen[3]) bestätigt wird. Das FARADAYsche Gesetz besagt, daß beim Durchfließen einer bestimmten Elektrizitätsmenge äquivalente Mengen beliebiger Körper oder Elemente elektrolytisch abgeschieden werden. Für die Abscheidung eines Gramm-Äquivalents (= Atom- bezw. Molekulargewicht dividiert durch die Wertigkeit) sind 96540 Coulombs erforderlich. Nach E. COHEN[4]) ist diese Zahl, sowie das FARADAYsche Gesetz in seiner Gültigkeit überhaupt, vom Druck unabhängig (Genauigkeit seiner Untersuchungsergebnisse 1 : 17000, Messungen bis zu 1500 Atm.).

Die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist dem Produkt aus der Ionenkonzentration und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen proportional. Diese Beziehung gilt für jeden elektrolytisch leitenden Stoff, sei er fest oder flüssig, einheitlich oder in Lösung vorhanden. Während man nun aber bei den wässrigen Lösungen die Beweglichkeit der Ionen durch die Konzentrationsänderungen an den Elektroden direkt messen konnte (HITTORFS Überführungsversuche), kann in einem einheitlichen Stoffe wie einem geschmolzenem Salze eine solche Konzentrationsverschiebung nicht vorkommen. Die durch die Elektrolyse entfernten Ionen werden durch Dissoziation der mit vorhandenen Moleküle gleich nachgeliefert. Das Resultat der Stromdurchleitung besteht somit lediglich in der Abscheidung

[1]) TH. W. RICHARDS und W. N. STULL, Zeitschr. f. phys. Ch. **42**, 1903, 621.

[2]) Zusammengefaßt in dem Werke von R. LORENZ, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle a. S. 1905, 3 Bände.

[3]) S. z. B. M. BORN, Ann. d. Phys. [4] **61**, 1919; M. BORN und O. STERN, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. **1919**, 903.

[4]) E. COHEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **84**, 1913, 83.

einer gewissen Menge des positiven und negativen Bestandteiles entsprechend dem FARADAYschen Gesetz. Deshalb ist es auch noch nicht gelungen, die beiden Faktoren der Leitfähigkeit geschmolzener Salze zu trennen und so ihren Dissoziationsgrad zu ermitteln. Es können ebensogut wenige, sich schnell bewegende, wie auch viele langsam wandernde Ionen zu dem wahrgenommenen Ergebnis führen.

Die Beweglichkeit der Ionen ist von der inneren Reibung des Lösungsmittels abhängig. Bei einer großen Reihe meist organischer Lösungsmittel hat P. WALDEN[1]) eine einfache Beziehung gefunden. Nennt man u die Beweglichkeit (Wanderungsgeschwindigkeit) des positiven Ions (Kations) und v diejenige des negativen (Anions), so ist bei sehr starker Verdünnung des gelösten Stoffes, also bei praktisch vollständiger Dissoziation, die elektrische Leitfähigkeit

$$\Lambda_\infty = u + v,$$

wenn die Einheiten für beide Größen entsprechend gewählt sind. Die WALDENsche Beziehung besagt nun, daß $\Lambda_\infty \cdot \eta$ eine Konstante (= ca. 0,7) sei, also unabhängig von der Natur des Lösungsmittels (η ist die innere Reibung des letzteren). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist mithin in den untersuchten Fällen der inneren Reibung umgekehrt proportional.

Bei geschmolzenen Salzen hat man gefunden, daß das Produkt aus der inneren Reibung und dem Leitvermögen sich innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen nur wenig mit der Temperatur ändert, obgleich die innere Reibung für sich stark mit zunehmender Temperatur abnimmt. Man kann nun dieses Produkt auffassen als innere Reibung × Wanderungsgeschwindigkeit × Ionenzahl. Sind auch bei geschmolzenen Salzen die ersten beiden Faktoren umgekehrt proportional, so ließe sich folgern, daß die Ionenzahl nur wenig von der Temperatur abhängig ist. Das Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete, das vor allem von R. LORENZ und K. ARNDT mit ihren Schülern gesammelt wurde, ist schon sehr reichhaltig, hat aber noch immer nicht zu einem befriedigenden allgemeinen Ergebnis geführt. Eine wichtige Schlußfolgerung, welche R. LORENZ[2]) formulierte, ist die Erkenntnis, daß bei der elektrolytischen Dissoziation der geschmolzenen Salze eine weitgehende Komplexbildung eintritt. Ein geschmolzenes Salz betrachtet er daher als ein im Gleichgewicht befindliches System aus Einzelmolekülen, Komplexmolekülen und deren Dissoziationsprodukten.

Auch die Untersuchungen der letzten Jahre haben es noch nicht ermöglicht, aus dem elektrolytischen Verhalten der Salzschmelzen über ihre Dissoziation und Assoziation Bestimmtes auszusagen[3]). Die Frage

[1]) P. WALDEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **55**, 1906, 246.
[2]) R. LORENZ und F. KAUFLER, Elektroch. geschmolz. Salze. Leipzig 1909, 60.
[3]) Vgl. R. LORENZ, NERNST-Festschrift, Halle a. S. 1912, 266.

muß daher einstweilen als offen betrachtet werden. Solange auch die besser zugänglichen geschmolzenen Salze wie die Chloride, Sulfate usw. ungenügend bekannt sind, muß daher die quantitative Übertragung der Gesichtspunkte der elektrolytischen Dissoziation auf die Konstitution der Silikatschmelzen und ganz besonders des natürlichen Magmas verfrüht erscheinen. Nur bei verdünnten Lösungen eines Salzes in der Schmelze eines anderen ist man zu befriedigenden positiven Ergebnissen gekommen (vgl. S. 85 ff.). Messungen des Leitvermögens von Gemischen flüssiger und fester Salze führte C. SANDONINI aus[1]).

Einige ganz approximativ orientierende Leitfähigkeitsmessungen bei geschmolzenen und festen Silikatmineralien hat C. DOELTER[2]) in der üblichen Weise mit Hilfe der WHEATSTONEschen Brücke unter Anwendung eines Wechselstrominduktors und eines Mikrophons als Nullinstrument[3]) ausgeführt. Allgemein zeigte sich eine starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur noch im kristallisierten Zustande, insbesondere aber vor dem Schmelzen. Von großem Interesse ist die von WARBURG und TEGETMEIER[4]) und neuerdings von R. AMBRONN genau untersuchte Leitfähigkeit des Quarzes in Richtung der c-Achse durch wandernde Na-Ionen, welche im wesentlichen die elektrolytische Stromleitung vermitteln.

Über die Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit an geschmolzenen Salzen s. die Angaben bei R. LORENZ und H. T. KALMUS, Zeitschr. f. phys. Ch. **59**, 1907, 17 ff. R. LORENZ und F. KAUFLER, Elektroch. d. geschmolz. Salze. 1909, 11. Neuere Anordnungen bei A. HOECHBERG, Dissert. Frankfurt a. M. 1915, 35 f. Wesentliche Verbesserungen der Apparaturen, bis 1500° verwendbar, wurden von F. M. JAEGER und B. KAPMA gegeben, und zwar durch Einführung eines genau in seiner Kapazität bestimmten Platingefäßes mit zentrier- und justierbarer Elektrode, Benutzung einer reine Sinusschwingungen liefernden Hochfrequenzmaschine als Stromquelle und eines Präzisionsdekadenwiderstandes zur Verbesserung des Tonminimums im Mikrophon[5]). Die ausführlichen Messungen und Untersuchungen an geschmolzenen Salzen ergaben eine lineare Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens, offenbar im Zusammenhang mit dem linearen Temperaturkoeffizienten der Viskosität der Schmelzen.

Beim Schmelzpunkte sollte man theoretisch eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit erwarten. Indessen wurde nur ein mehr oder weniger abgerundeter Knick in der Temperatur-Leitfähigkeitskurve praktisch beobachtet, so besonders bei vielen Salzen[6]). Dies ist entschieden auffällig, denn es bedeutet, daß das Leitvermögen durch den

[1]) C. SANDONINI, Atti. R. Accad. d. Linc. Rom [5], **24**, I, 616, 842.

[2]) C. DOELTER, Handb. d. Mineral.-Ch. I, 1912, 712.

[3]) Über die Fehlerquellen derartiger Messungen s. F. M. JAEGER, Anleitung z. Ausführg. exakt. phys.-chem. Messgn. Groningen 1913, S. 132.

[4]) Siehe E. WARBURG und F. TEGETMEIER, Wied. Ann. d. Phys. **32**, 1887, 442; **35**, 1888, 455; **41**, 1890, 18; R. AMBRONN, Nova Acta d. Leopold. Akad. **101**, 1917; an Gläsern: Phys. Zeitschr. **19**, 1918, 401—405.

[5]) F. M. JAEGER und B. KAPMA, Zeitschr. f. anorg. Ch. **113**, 1920, 27—58.

[6]) R. LORENZ und F. KAUFLER, Elektroch. d. geschmolz. Salze. 1909, 20.

Übergang des geometrisch geordneten Molekularbaues in den ungeordneten flüssigen Zustand nicht beeinflußt wird. Nur die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens ist eine verschiedene in den beiden Aggregatzuständen, und zwar derart, daß die Leitfähigkeit der kristallinen Phase schneller mit der Temperatur zunimmt als diejenige der Schmelze. Die Abrundung des Knicks in der Leitfähigkeitskurve dürfte in vielen Fällen auf Verunreinigung des Materials (bei DOELTERS Versuchen meist natürliche Mineralien) zurückzuführen sein, wodurch ein Schmelzintervall an Stelle des Schmelzpunktes tritt. Auch muß die Gasentwicklung der Mineralien beim Erhitzen (vgl. S. 47) die Genauigkeit der Leitfähigkeitsbestimmungen stark beeinträchtigen. Das Fehlen eines Sprunges in der Leitfähigkeit beim Schmelzpunkt, während sich die innere Reibung bei diesem sprungweise ändert (Verflüssigung), schließt eine unmittelbare Beziehung des Leitvermögens zur Viskosität wenigstens in der Nähe des Schmelzpunktes aus.

Von ganz besonderem Interesse ist die von C. TUBANDT und E. LORENZ[1]) angestellte Untersuchung des elektrischen Leitvermögens kristallisierter Salze. So ergab sich, daß beim Jodsilber der anisotropfeste Zustand bis zum Schmelzpunkt erhalten bleibt (also entgegen O. LEHMANNS Annahme vom kristallin-flüssigen Zustande des gleichen Salzes), und vor allem, daß das kristallisierte Salz stärker elektrolytisch dissoziiert ist als die Schmelze desselben. Dieser Befund ist von großer Wichtigkeit, weil auch im Sinne der röntgenogrammetrischen Untersuchung der Kristalle diese uns als Ionen-Raumgitter erscheinen. Auch ist die Theorie von G. TAMMANN (vgl. S. 56), daß in den geschmolzenen Salzen verschiedene Molekülarten sich befinden, mit der Feststellung eines erheblichen Assoziationsgrades in diesen sehr wohl im Einklang.

4. Galvanische Polarisation

Führt man einen elektrischen Gleichstrom durch ein elektrolytisch leitendes Mineral, so findet eine Wanderung der Ionen teils nach der Kathode, teils nach der Anode statt, wobei die elektrische Ladung abgegeben wird. Diese Trennung des Leiters in Massen von entgegengesetzter chemischer Natur wird als Polarisation bezeichnet. Die durch den Strom entstandene Inhomogenität sucht sich wieder aus-

[1]) G. TUBANDT und E. LORENZ, Ztschr. f. phys. Ch. **87**, 1919, 513—542.

Ausführliche Mitteilungen betr. Überführungsversuche usw., Untersuchungen über die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes usw. an AgJ, AgBr, AgCl, Ag_2S, $AgNO_3$, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $PbFl_2$, Cu_2J_2, Cu_2S und Gemischen von Ag und Ag_2S siehe bei C. TUBANDT, Mitt. d. Naturf. Ges. Halle **4**, 1917, 21—38; C. TUBANDT und S. EGGERT, Ztschr. f. anorg. Ch. **110**, 1920, 196—236; **115**, 1921, 105—126; die vorigen und G. SCHIBBE **117**, 1921, 1—47, 48—58.

zugleichen unter Freigabe von Energie, die sich als ein elektrischer Strom in einer dem ursprünglichen Strome entgegengesetzten Richtung äußert. Ist die Klemmspannung des ursprünglichen Stroms („Ladestromes") E, die elektromotorische Kraft der Polarisation e, so gilt entsprechend dem OHMschen Gesetz die Gleichung $I \cdot W = (E - e)$, wenn I = Stromstärke, W = Widerstand der „Kette".

Nur wenn die Spannung E die Polarisationskraft übertrifft, kann dauernd ein Strom durch den Elektrolyten fließen. Trägt man daher die Stromstärke als Funktion von E auf, so zeigt die Linie einen Knick für den Wert E = e, welcher der „Zersetzungsspannung" entspricht. Durch sekundäre Erscheinungen wie Konvektion und Diffusion der Produkte der Elektrolyse ist der Knick der Kurve meist abgerundet (Fig. 9).

Derartige Polarisationsvorgänge beobachtet man häufig bei geschmolzenen Silikaten wie auch bei Glas und Porzellan. Sie dürften eine wichtige Rolle bei der magmatischen Differentiation spielen, soweit diese nicht allein durch die Kristallisation, sondern innerhalb der Schmelze selbst vor sich gegangen ist[1]). Fließt ein elektrischer Strom, der nur eine geringe Spannung zu besitzen braucht, lange genug in derselben Richtung durch ein homogenes Magma, so muß eine Trennung in basische und saure Bestandteile stattfinden, die sehr großen Umfang annehmen kann, besonders auch bei der Entstehung magmatischer Erzlagerstätten von Wichtigkeit ist. Inwieweit die Vorbedingungen für das Zustandekommen eines konstanten Stromes in der Erdrinde gegeben sind, entzieht sich noch unserer Kenntnis. Jedenfalls liegt auch hier ein sehr wichtiger Gegenstand künftiger exakter Forschungen vor.

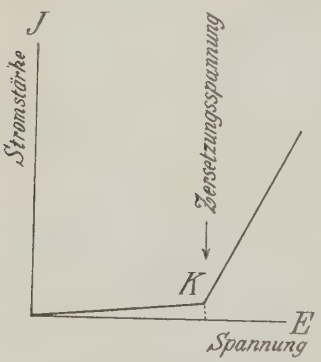


Fig. 9. Zersetzungsspannung.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die thermoelektrischen Kräfte in Lampriten hier berücksichtigt werden müssen (s. Abschn. C, 2, Kap. IV). Noch wenig hat man bei den Differentiationsphänomenen an die dielektrischen Erscheinungen gedacht, welche nach der COEHNschen Regel das Auftreten elektrischer Ladungen an heterogenen Systemen voraussehen lassen. Es ist auch hier noch der Experimentalforschung ein weites Feld offen.

5. Konzentrationsketten bei Silikatschmelzen

Wo Silikatschmelzen von verschiedener Zusammensetzung miteinander in Berührung stehen, wie es bei Einschmelzungsvorgängen

[1]) Siehe dazu P. NIGGLI, Chem. d. Erde. 1, 1915, 101; Verhdl. d. Schweizer. Naturf. Ges. Neuenburg 1920.

leicht der Fall sein kann, da muß die Vermischung der Schmelzen unter Erregung elektrischer Ströme vor sich gehen. Solche Ströme können dann an anderen Stellen wiederum elektrolytisch wirksam sein.

Derartige Anordnungen sind bei geschmolzenen Salzen die von C. GORDON[1]) untersuchten „pyrochemischen" Ketten des Typus

Ag	$AgNO_3$ in $KNO_3 + NaNO_3$ gelöst (I)	$AgNO_3$ in $KNO_3 + NaNO_3$ gelöst (II)	Ag

verschiedene $AgNO_3$-Konzentration

sowie die Konzentrationsketten von AgCl und CuCl in geschmolzenem NaCl und KCl, die auch gleichzeitig vom Standpunkte der heterogenen Gleichgewichte aus untersucht wurden[2]).

Bei Silikatschmelzen sind Untersuchungen dieser Art noch nicht ausgeführt, die Bedeutung für die magmatische Differentiation liegt jedoch auf der Hand.

6. Weitere Methoden zur Untersuchung des Molekularzustandes von Silikatschmelzen

Ein Hilfsmittel zur Beurteilung des Molekularzustandes einer Lösung ist in der Erniedrigung des Schmelzpunktes des Lösungsmittels durch den aufgelösten Stoff begründet. Hierauf werden wir in einem späteren Abschnitt (S. 85ff.) noch zu sprechen kommen.

Die oft mit Erfolg angewandte Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wird bei Silikatschmelzen wohl kaum Anwendung finden können, weil hier im allgemeinen eine unbeschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande besteht.

Schließlich sei auf eine wichtige petrographische Erfahrung hingewiesen, die sich wohl nur aus dem Gesichtspunkte der Ionentheorie erklären läßt. Es kommen nämlich einzelne accessorische Bestandteile der Eruptivgesteine ganz vorwiegend in basischen oder in sauren Gesteinen vor (vgl. Abschn. B, Kap. 1). So ist das Chrom in den basischen Peridotiten, Fluorapatit in sauren, Chlorapatit in basischen Gesteinen, Wolfram und Uran in den sauren anzutreffen usw. Wahrscheinlich muß diese Erscheinung auf das Vorhandensein bestimmter komplexer Ionen[3]) im Magma zurückgeführt werden, welche insbesondere bei der magmatischen Differentiation in den sich verschiebenden elektrischen Feldern ebenfalls eine Ortsänderung erfahren und so an bestimmten Orten angereichert erscheinen müssen.

---

[1]) C. GORDON, Zeitschr. f. phys. Ch. **28**, 1899, 302.

[2]) O. SACKUR, Zeitschr. f. phys. Ch. **83**, 1913, 297.

[3]) S. dazu schon F. W. CLARKE, Data of Geochemistry, 1908, 252, besonders aber auf die Theorie der „magmatischen Mineralisatoren" angewandt von J. JAKOB, Zeitschr. f. anorg. Ch. **106**, 1919, 229.

7. Der Einfluß der Schwerkraft und Zentrifugalkraft auf die Zusammensetzung von Schmelzen

Mit Rücksicht auf die Frage, inwieweit eine magmatische Differentiation durch den Einfluß der Schwerkraft auf das Magma hervorgerufen werden kann, sind die experimentellen und theoretischen Untersuchungen über diesen Gegenstand bei Gasgemischen und Salzlösungen von großem Interesse. Schon zu Anfang des XIX. Jahrhunderts stellte GAY LUSSAC in den Kellern der Pariser Sternwarte Versuche darüber an, ob eine Salzlösung in einer vertikalen 2 m hohen Säule bei monatelangem ruhigem Stehen bei konstanter Temperatur Konzentrationsverschiedenheiten in den oberen und unteren Teilen aufweist. Das Resultat war negativ und mußte auch nach den späteren thermodynamischen Berechnungen von GOUY und CHAPERON[1]) sowie denjenigen von GIBBS, DUHEM und VAN DER WAALS so ausfallen. Die zu erwartenden Konzentrationsänderungen einer homogenen Lösung infolge der Schwerkraft sind auch in einer Säule von 100 m Höhe so gering, daß sie innerhalb der analytischen Fehlergrenze fallen. Außerdem muß sich auch das Gleichgewicht durch Diffusion einstellen, was bei Magmenmassen von größeren Dimensionen eine außerordentlich lange Zeit in Anspruch nähme. Sollte also in einer magmatischen Intrusivmasse oder in Lakkolithen von mehreren Kilometern Mächtigkeit theoretisch ein merklicher Konzentrationsunterschied in den oberen und unteren Teilen sich berechnen lassen, so kann trotzdem nicht angenommen werden, daß hierdurch eine irgendwie in Betracht kommende Differentiation des homogenen flüssigen Magmas entsteht.

Die 1856 von C. LUDWIG beobachtete, besonders von CH. SORET (Ann. de chim. et phys. **22**, 1881, 293) und neuerdings von A. EILERT (Zeitschr. f. anorg. Ch. **88**, 1914, 1—37) experimentell nachgewiesene Stoffwanderung in homogenen Lösungen von wärmeren Stellen nach kälteren hin (infolge des verschiedenen osmotischen Drucks) läßt sich für die Erklärung einiger Erscheinungen der magmatischen Differentiation ebenfalls verwerten. Ist es doch vor kurzem H. WESSELS (Zeitschr. f. phys. Ch. **87**, 1914, 215ff.) gelungen, selbst in hochviskosen Borat- und Silikatgläsern eine Stoffwanderung nach den kälteren Teilen hin wahrzunehmen. Nach den Berechnungen von A. HARKER (Natur. History of ign. rocks London 1909, 316) sollte es allerdings scheinen, daß das LUDWIG-SORETsche Phänomen allein als bestimmender Faktor für die magmatische Differentiation nicht wohl gelten kann, da seine Wirkungen nur sehr geringfügig sind. Immerhin ist es von Bedeutung, daß durch WESSELS's Untersuchungen diese vielumstrittene Frage nach der Möglichkeit des LUDWIG-SORETschen Phänomens in viskosen Schmelzen in positivem Sinne gelöst wurde.

Nach BOWENS Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten in silikatischen Schmelzlösungen (s. S. 35) kann freilich das LUDWIG-SORETsche Phänomen die gesamten Erscheinungen der Differentiation keineswegs erklären; denn selbst bei Annahme des hohen Wertes $D = 0{,}25$ cm²/Tag kommt er zu dem Ergebnis, daß die volle Wirkung des Phänomens erst nach Zeiträumen merklich werden müßte, innerhalb deren schon längst die Abkühlung der Magmen erfolgt wäre. Die Wirkung der Diffusion kann dagegen sehr wohl in den bekannten „reaction rims", d. h. den Reaktionszonen um magmatische Einschlüsse herum erkannt werden, wobei freilich immer nur verhältnismäßig geringe Strecken dem Diffusionswege entsprechen können. Es sind dies eben mehr lokale Erscheinungen, die mit dem großen Problem der Differentiationen ganzer Magmenkomplexe nicht in Parallele gesetzt werden dürfen.

---

[1]) GOUY und G. CHAPERON, Ann. de chim. et phys. **12**, 1887, 384; vgl. auch P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1915, 115ff., wo die thermodynamische Theorie im Anschluß an S. A. SHORTER besprochen wird.

Auch die basischen Randzonen von Magmengesteinen können durch Diffusionen allein in ihrer ganzen Mächtigkeit nicht erklärt werden, sondern es muß auf DALYs Anschauungen über rasch abgekühlte Randgebiete der Magmen hingewiesen werden (s. u.).

Sobald sich aus einer Schmelze Kristalle abscheiden, wird die Schwerkraft eine Trennung von Kristallen und Schmelze nach dem spezifischen Gewichte bewirken. Durch eine fraktionierte Kristallisation, analog dem Saigern von Metallegierungen, kann eine weitgehende Differentiation eines Gesteines hervorgerufen werden, und zwar derart, daß die schwereren Massen sich „im Liegenden" der leichteren befinden[1]). N. L. BOWEN erklärt so das Auftreten von alkalisyenitischen Gesteinen durch ihre Bildung aus Schmelzresten nach der Kristallisationsdifferentiation. A. L. DAY c. s. (vergl. S. 47) hat typische Beispiele für das Aufsteigen von leichteren festen Einschlüssen (Sandsteinen, Arkosen) in einem schweren Diabasmagma am Palisadendiabas des Hudsonflusses, New Jersey, beschrieben[2]). Weiterhin konnte F. LOEWINSON-LESSING[3]) experimentell nachweisen, daß Leucitkristalle in geschmolzener Vesuvlava aufsteigen, während Augitkristalle darin untersinken, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß größere Leucite im Naturvorkommen an der Oberfläche der Ströme angereichert sind, Augiteinsprenglinge dagegen in den tieferen Schichten vorherrschen. Beispiele dieser Art werden sich wohl leicht vermehren lassen, nur fehlen noch genauere Daten über das spezifische Gewicht von Magmen und Kristallen bei hoher Temperatur.

Ganz allgemein kann man somit sagen, daß die Schwerkraft bei allen heterogenen Systemen der Lithosphäre (solche mit einer gas-

---

[1]) Vgl. besonders A. HARKER, Natur. Hist. of ign. rocks, London 1909, Kap. 13; Compt. rend. Congr. Internat. Géol. Canada 1913, 205—208. A. L. DAY, Yearb. Carn. Inst. Ann. Rep. Geophys. Labor. **14**, 1915, 151—154; ferner N. L. BOWEN, Amer. Journ. of. Sc. [4] **39**, 1915, 175; Journ. Geol. **23**, 1915, Suppl. 1—91. Ein schönes Beispiel dazu s. auch Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 45—50. Journ. of Geol. **25**, 1917, 209—243; ferner bei V. M. GOLDSCHMIDT, Vidensk. Selskab. Skrifter, Math.natw. Kl. **1916**, No. 2, S. 91f., 110f., 129f. Eine zusammenfassende Übersicht über die Theorien der magmatischen Differentiation im allgemeinen gab W. EITEL, Die Naturwiss. **6**, 1918, 385 u. 400. Entgegen BOWENS Ansicht äußert sich A. HARKER, Journ. of Geol. **24**, 1916, 554—558.

[2]) s. a. N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **39**, 1915, 186ff. Durch die Berücksichtigung der flüchtigen Bestandteile des Magmas, insbesondere durch deren Anreicherung in den Magmenresten wird der Mineralbestand weitgehend beeinflußt, wie dies P. NIGGLI z. B. für die verschiedenen Silifizierungsstufen der Alkalialumosilikate überzeugend dargelegt hat. Die Bedeutung der Destillationsvorgänge und allgemein der Gleichgewichte der flüchtigen mit den nichtflüchtigen Bestandteilen der Magmen hat P. NIGGLI zum Gegenstand seiner speziellen Untersuchungen gemacht (s. Abschn. C., 2, Kap. 1 und Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 241—326).

[3]) F. LOEWINSON-LESSING, Compt. rend. Congr. Internat. Géol. St. Petersb. 1897, 347. Hier auch eine ausführliche kritische Besprechung der Differentiationstheorien bis zum Jahre 1897 (l. c. S. 308—401).

förmigen Phase, oder mit den Phasen flüssig-flüssig, flüssig-fest und auch fest-fest[4])) eine Tendenz zur Anreicherung der spezifisch schwereren Phasen in größerer Tiefe darstellt, daß aber bei homogenen Systemen von einer im Vergleich zum Erdradius geringen Mächtigkeit eine solche Trennung praktisch nicht auftritt. Daß das mittlere spezifische Gewicht der Gesteine mit der Tiefe zunimmt, entspricht der allgemeinen Erfahrung.

Im Gegensatz zur Schwerkraft beeinflußt die viel stärkere Zentrifugalkraft bei großer Umdrehungsgeschwindigkeit des bewegten Systems die Zusammensetzung von homogenen Gasgemischen oder Lösungen recht merklich. G. BREDIG[1]) hat diese Erscheinung zuerst an einem Gemisch aus Jodwasserstoff und Wasserstoff (Dichteverhältnis der Komponenten 128 : 2) experimentell nachgewiesen. Der schwere Jodwasserstoff reicherte sich an der Peripherie zu einem Betrage von ca. 3% an, was mit der Größe des berechneten Effektes übereinstimmt. Später machte VAN'T HOFF[2]) gelegentlich den Vorschlag, die Auskristallisation eines schweren Bestandteils aus der gesättigten Lösung in einem spezifisch leichten Medium durch Zentrifugalkraft zu versuchen. Bald darauf gelang es VAN CALCAR und LOBRY DE BRUYN[3]), durch Zentrifugieren einer gesättigten Glaubersalzlösung etwa $^3/_8$ der aufgelösten Menge zur Auskristallisation zu bringen. Es sei bemerkt, daß G. QUINCKE[4]) ein negatives Resultat ähnlicher Experimente mitteilt. So interessant dieser Gegenstand auch vom Standpunkt der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten ist, so hat er doch für die Petrologie nur eine sehr untergeordnete Bedeutung. Zwar drehen sich die Teile der Erdoberfläche mit großem Radius, dagegen ist die Drehungsgeschwindigkeit sehr klein. Die Formel für die Größe der Zentrifugalkraft gestattet einen Vergleich zwischen der Wirkung dieser Kraft bei den Versuchen von VAN CALCAR und LOBRY DE BRUYN ($r = 6$ cm, $t = 1/40$ Sec.) und derjenigen am Erdäquator ($r = 6366 \cdot 10^5$ cm, $t = 24 \cdot 3600$ Sec.). Das Verhältnis ist somit gleich ca. 110000 : 1 zu ungunsten der Erddrehung. Eine magmatische Differentiation, wobei in diesem Fall eine Anreicherung der schwereren Bestandteile in den oberen Schichten stattfinden müßte, kommt nach den obigen noch etwas unsicheren Grundlagen nicht merklich in Betracht.

8. Dichtemessungen bei hohen Temperaturen

In neuerer Zeit ist eine exakte Messung des spezifischen Volumens von Mineralien und Schmelzen bei Temperaturen bis etwa 1600° durch die Untersuchungen von DAY, SOSMAN und HOSTETTER[5]) möglich geworden. Unter den früheren Angaben entsprachen diejenigen

[1]) Vgl. R. BECK, Erzlagerstätten, II, 1909, 430, über das Absinken schwerer Erze wie Bleiglanz und Gold in lockeren Gesteinsmassen.

[2]) G. BREDIG, Zeitschr. f. phys. Ch. **17**, 1895, 459. Der Gedanke einer solchen Verwendung der Zentrifugalkraft rührt von TH. DES COUDRES her (Wied. Ann. **49**, 1893, 282).

[3]) J. H. VAN'T HOFF, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 1903, 724.

[4]) R. P. VAN CALCAR und C. A. LOBRY DE BRUYN, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 1904, 940.

[5]) G. QUINCKE, Wied. Ann. **59**, 1896, 469.

[6]) A. L. DAY, R. B. SOSMAN, J. C. HOSTETTER, Amer. Journ. of Sc. [4] **37**, 1914, 1; N. Jahrb. f. Min. Beil., Bd. **40**, 1916, 119.

von C. BARUS[1]) am meisten einer einwandfreien physikalischen Messung, aber auch dort waren wesentliche Fehlerquellen nicht genügend beachtet und außerdem die Daten unrichtig interpretiert. DAY c. s. benutzte die Auftriebsmethode, indem der Versuchskörper unter einem umgekehrten Graphittiegel in geschmolzenes Metall eingetaucht und der Auftrieb durch Auflegen von Gewichten bestimmt wird. Der verwendete Apparat ist in Fig. 10 schematisch wiedergegeben. Die Hauptteile der Vorrichtung sind der Graphittiegel K mit dem geschmolzenen Metall M und der umgekehrte die Versuchssubstanz S enthaltende Graphittiegel H, der isoliert mit dem Graphitrahmen starr verbunden ist. Durch Gewichte P wird der bei D ausbalancierte Rahmen[2]) so weit gesenkt, bis die Spitze i die Metalloberfläche gerade berührt, was durch den Schluß eines elektrischen Stromkreises angezeigt wird. Ist die Dichte des geschmolzenen Metalls bei der Versuchstemperatur bekannt, so berechnet sich diejenige des Versuchskörpers S nach dem bekannten Auftriebsprinzip. Als Metall eignet sich besonders Zinn, das schon bei 232° schmilzt, bis 1600° einen sehr geringen Dampfdruck besitzt und mit dem Graphit (in reduzierender Kohlenoxydatmosphäre) nicht reagiert. Die Ausdehnung des benutzten künstlichen ACHESON-Graphits und des Metalls wurde erst sehr genau bestimmt. Die Volum-Temperaturbeziehung erwies sich für die beiden Stoffe bis ca. 1600° als linear.

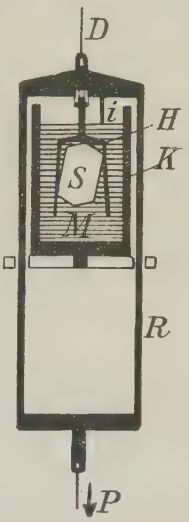


Fig. 10. Vorrichtung zur Dichtebestimmung bei hohen Temperaturen.

Mit der genannten Vorrichtung bestimmte DAY c. s. die Dichteänderung von reinstem Bergkristall (vgl. Abschn. B, 2), ferner besonders diejenige von Diabas (Palisadendiabas von Granton, New-Jersey). Das Gestein selbst kann für die Dichtebestimmung bei hoher Temperatur nicht benutzt werden, weil beim Glühen Gasentwicklung eintritt, wodurch sich der Versuchskörper mit Poren und feinen Sprüngen durchsetzt, welche von dem geschmolzenen Metalle nicht ausgefüllt werden. Eine solche Gasentwicklung tritt regelmäßig beim Glühen von Mineralien und Gesteinen auf und ist eine der wichtigsten Fehlerquellen der Dichtebestimmung bei hohen Temperaturen. Eine weitere Fehlerquelle bei eisenoxyd- oder oxydulhaltigen Körpern, wie z. B. bei Diabas, ist die Reaktion derselben mit dem Graphit bei Temperaturen von etwa 1100° an, wobei Kohlenoxyd entbunden wird.

Der untersuchte Diabas war somit durch vorhergehendes Schmelzen von Gasen zu befreien. Durch Abschrecken erstarrte die Schmelze glasig. In Fig. 11 ist die Volumkurve beim Erhitzen wiedergegeben; die Ordinate bedeutet das Volumen in ccm pro kg. Bei 900° zeigt sich eine deutliche Kontraktion, die von der Entglasung

[1]) C. BARUS, Bull. U. S. Geol. Surv. **103**, 1893; Phil. Mag. (V) **35**, 1893, 173; andere vorzügliche Methoden nach dem Auftriebs-Prinzip s. bei R. LORENZ und A. HOECHBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 288; F. M. JAEGER, ebenda **101**, 1917, 51.

[2]) Der Haken D wird in der Originalarbeit nicht erwähnt.

herrührt. Bei ca. 1250° ist wieder völlige Schmelzung eingetreten. Bei der langsamen Abkühlung der Schmelze fand die Kontraktion infolge der Kristallisation bei ca. 1150° statt.

Wichtiger noch als die absoluten Werte des spezifischen Volumens von Schmelzen und Gesteinen ist bei hohen Temperaturen die Volumänderung bei der Erstarrung. Ein Zusammenhang dieser Größe mit tektonischen Bewegungen in der Erdkruste liegt auf der Hand, auch wird die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck durch diesen Volumeffekt mitbestimmt. Die Versuche von DAY c. s. haben den Beweis erbracht, daß die Kristallisation des von ihnen untersuchten Diabases unter erheblicher Kontraktion (10,9% des Volumens der Schmelze) vor sich geht, natürlich unter Vernachlässigung der flüchtigen Bestandteile, die in dem Magma ohne Zweifel vorhanden waren.

Solange die Dichtebestimmungen bei hoher Temperatur nicht ausgeführt sind, kann man als erste Annäherung für die Volumänderung beim Schmelzen oder Kristallisieren die Volumdifferenz eines Minerales und eines Glases von der gleichen chemischen Zusammensetzung bei gewöhnlicher Temperatur benutzen. Offenbar wird hierbei die Differenz der Ausdehnung der beiden Körper bis zum Schmelzpunkte vernachlässigt. Unter Umständen könnte diese Vernachlässigung jedoch eine Zeichenumkehrung des Volumeffektes bedingen, wie sie z. B. im System Åkermanit-Gehlenit tatsächlich beobachtet wird (S. Abschn. B, 2). Die bisherigen Bestimmungen ergaben, daß allgemein die Glasphase ein etwa 5—10% größeres Volumen besitzt als die entsprechende kristalline Phase[1]).

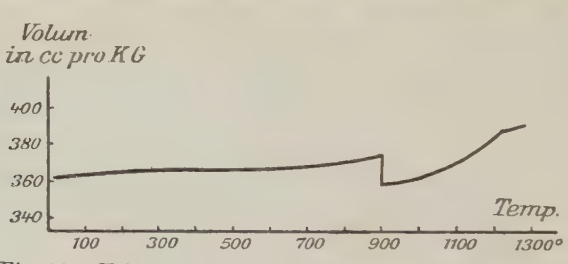


Fig. 11. Volumenkurve des Diabasglases beim Erhitzen.

III. Umwandlungen (Modifikationsänderungen) der Mineralien

Viele Mineralien zeigen bei der Änderung der Temperatur oder des Druckes eine Umwandlung in eine Modifikation, die bezüglich ihrer Kristallform und physikalischen Eigenschaften von der ursprünglichen

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei C. DOELTER, Handb. d. Miner.-Ch. I, 1912, 671; K. ENDELL bei W. BRANCA, Sitzgs.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1912**, 718.

abweicht. Die Umwandlungsgleichgewichte in den Einstoffsystemen der Mineralogie sind ebenso wie die Schmelzgleichgewichte durch die Gleichheit der molekularen Potentiale (s. S. 5) in den Teilphasen des in der Umwandlung befindlichen Systems definiert. Für eine Modifikation α und eine andere Modifikation β ist also bei der Umwandlungsreaktion $\mu\alpha = \mu\beta$ entsprechend einem Punkte in der Schnittkurve der Potentialflächen für beide Kristallarten im π-τ-μ-Diagramm (vgl. Fig. 12).

Die Erscheinung, daß ein Stoff in zwei oder mehr festen Zuständen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften und derselben chemischen Zusammensetzung auftreten kann, wird als Dimorphie bezw. allgemein Polymorphie bezeichnet. Die geometrische Verteilung der Atomarten polymorpher Modifikationen ist in jeder derselben eine besondere; die Umwandlung wird durch diskontinuierlichen Übergang von einer stabilen Massenpunktanordnung in eine andere energetisch gekennzeichnet.

Die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß Polymorphie im Mineralreiche viel verbreiteter ist, als es bei den analytisch betriebenen Forschungen über die Gesteinsbildung vermutet wurde. Die Kenntnis der Umwandlungstemperaturen (und -drucke) hat schon viele wichtige Schlüsse in bezug auf die Bildungsverhältnisse der Mineralien und Gesteine ermöglicht.

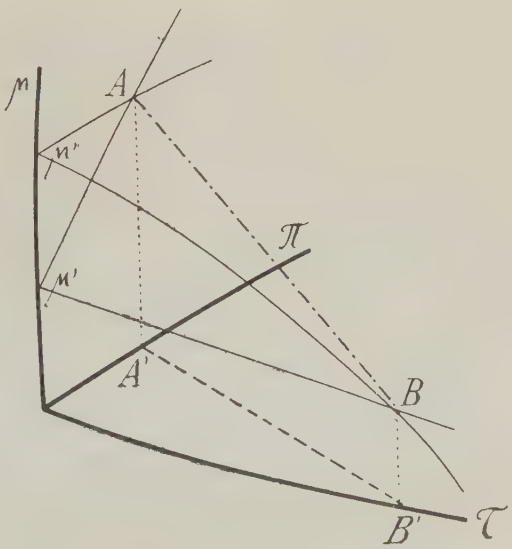


Fig. 12. π—τ—μ Diagramm eines Einstoffsystems für zwei Phasen.

Bei der Erscheinung der Polymorphie müssen zwei Fälle unterschieden werden. Erstens gibt es eine Reihe von Stoffen, deren Modifikation β[1]) beim Erhitzen oder bei Druckerhöhung sich in eine Modifikation α verwandelt, während bei der Abkühlung oder Druck-

[1]) Es empfiehlt sich, die stabilen Modifikationen eines Stoffes mit griech. Buchstaben zu bezeichnen, anfangend beim Schmelzpunkt, weil hierdurch ein natürlicher Beginn gegeben ist. Instabile (monotrope s. u.) Modifikationen können dann durch Akzente gekennzeichnet werden. In einigen Fällen (z. B. bei α- und β-Quarz) hat man bisher anders verfahren, die folgerichtige Durchführung des Prinzips dürfte aber nur von Vorteil sein.

verminderung der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ stattfindet. Eine solche Umwandlung wird umkehrbar (reversibel), der Körper selbst enantiotrop genannt. Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist β die stabile Phase des Stoffes, oberhalb derselben α; stabil ist stets diejenige Phase, deren thermodynamisches Potential μ das kleinste ist (s. Fig. 13), z. B. α im Gebiete oberhalb Tu, β im Gebiete Tu–To. In thermodynamischem Sinne ist also bei gegebener Temperatur (und bei gegebenem Druck) nur eine feste Phase eines einheitlichen Stoffes stabil. Bei einer umkehrbaren Umwandlung ist die Umwandlungstemperatur t_u eine Gleichgewichtstemperatur wie der Schmelzpunkt (s. o.), und ähnliches gilt auch für den Druck. Im nachfolgenden wollen wir zunächst nur die Umwandlung durch Temperaturänderung betrachten, die Ausführungen beziehen sich auch mut. mut. auf Druckänderungen.

Die zweite Art von Umwandlungsreaktionen ist eine solche, bei der der Vorgang nur in einer Richtung, nicht umkehrbar, sich abspielt. Erhitzt man z. B. eine Modifikation α' und beobachtet in diesem Falle bei einer Temperatur, die namentlich von der Zeitdauer der Erhitzung abhängig ist, ihren Übergang in die Form α, ohne daß bei Abkühlung von α eine Rückwandlung stattfindet, so geht daraus hervor, daß α' in bezug auf α eine instabile Phase ist, wenn sie auch häufig scheinbar unbegrenzt haltbar ist, solange nicht eine Erwärmung auf diejenige Temperatur stattfindet, bei welcher die Umwandlungsgeschwindigkeit merklich wird. Das thermodynamische Potential einer α'-Phase ist alsdann stets größer als dasjenige der α-Phase. Eine selbsttätige Umwandlung von α in α' ist potentialtheoretisch ebenso undenkbar, als etwa der Fall, daß eine Kugel von selbst eine schiefe Ebene hinaufrollen sollte. — Man nennt Stoffe, die eine derartige nicht umkehrbare Umwandlung zeigen, monotrop. Häufig wird auch die nicht umkehrbare (irreversible) Umwandlung selbst als eine monotrope bezeichnet. Die monotrope Umwandlung gehört also zu derselben Gruppe von Erscheinungen wie die Entglasung einer unterkühlten Schmelze.

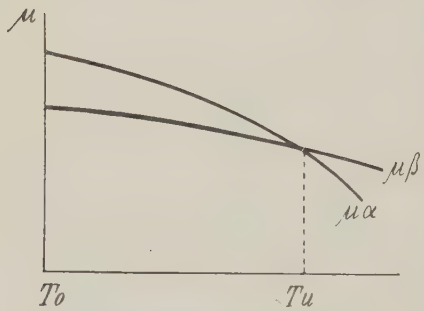


Fig. 13. Beziehung der thermodynamischen Potentiale zur Stabilität zweier Phasen α und β.

Die Erkennung einer monotropen Umwandlung als solche ist freilich aus dem negativen Merkmal des Fehlens der Umkehrbarkeit nicht sicher möglich. Auch bei einem enantiotropen Körper kann die Rückverwandlung durch Unterkühlung ausbleiben. Wir werden weiter unten darauf noch näher eingehen.

Im Hinblick auf Überhitzung und Unterkühlung, sowie auf die Geschwindigkeit des Umwandlungsvorganges lassen sich die umkehrbaren Modifikationsänderungen in zwei Klassen einteilen. Bei den Fällen der ersten geht die Umwandlung fast momentan vor sich, sobald die Gleichgewichtstemperatur um ein Geringes überschritten ist, während bei den Umwandlungen der zweiten Art hartnäckige Überhitzungen und Unterkühlungen auftreten, die ohne die Hinzuziehung einer fremden Schmelze fast gar nicht aufgehoben werden können. Auch die Geschwindigkeit des einmal eingeleiteten Vorganges ist bei den letzteren Umwandlungen sehr gering. Auf S. 26f. haben wir gesehen, daß die Überhitzung beim Schmelzen immerhin eine seltene Erscheinung ist, bei der Umwandlung, also beim Übergang des einen geordneten Molekularzustandes in den anderen, kommt sie dagegen ziemlich häufig vor.

Derselbe chemische Körper kann Modifikationsänderungen der beiden Arten aufweisen (z. B. β-Quarz $\rightleftarrows$ α-Quarz bei 575°, Umwandlung erfolgt sehr scharf; α-Quarz $\rightleftarrows$ α-Tridymit bei 870°, erfolgt sehr träge) J. Königsberger[1]) hat an einigen Beispielen darauf hingewiesen, daß scharfe Umwandlungen bei Mineralien auftreten, wo die Kristallform der beiden Modifikationen einen geringen Unterschied aufweist, während träge Umwandlungen mit einer größeren Abweichung in der Kristallform verknüpft sind. Daneben spielt jedoch auch die individuelle Natur des Stoffes eine wesentliche Rolle. F. Rinne[2]) hat auf Grund der Studien am Raumgitter polymorpher Modifikationen diesen Unterschied tiefer zu deuten versucht, indem er die ohne Zusammenbruch des Kristallgebäudes ineinander überführbaren Modifikationen als homöomer bezeichnet und diesen diejenigen entgegensetzt, welche nur unter gänzlicher Umstehung des Raumgitters ineinander übergehen können (Typus Graphit-Diamant).

Nachdem wir sahen, daß jede enantiotrope Modifikation eines polymorphen Körpers ein bestimmtes Temperaturgebiet der Stabilität besitzt, wenn auch Überhitzungen und Unterkühlungen oft auftreten, so ergibt sich die Frage, ob dieser Körper sich bei der Neubildung, sei es aus der Schmelze, oder aus einer (wässerigen) Lösung, oder durch eine chemische Reaktion im festen Zustande, stets in der stabilsten Form abscheidet. Es hat sich gezeigt, daß dies keineswegs zutrifft, vielmehr erscheint häufig zunächst eine solche Form bei der Neubildung, die in der relativen Stabilität der Mutterphase am nächsten steht; oder anders ausgedrückt: die Entspannung eines instabilen Systems erfolgt stufenweise. Dieser Erfahrungs-

[1]) J. Königsberger, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 101.
[2]) F. Rinne, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig. **71**, 1918, 96ff.

satz ist als die OSTWALDsche Stufenregel bekannt[1]). Ein vorzügliches Beispiel ist wiederum in den Umwandlungen des Siliciumdioxyds angetroffen worden (s. Abschn. B, 2). Aber auch allerhand Nebenumstände können die Ausscheidung der einen oder der anderen Modifikation verursachen, wofür wir beim Kalkspat und Aragonit ein gutes Beispiel finden werden (s. Abschn. E, Kap. 2). Diese Neigung zur Aufrechterhaltung instabiler Modifikationen und zur Auskristallisation in einer instabilen Form, die besonders bei vielen Mineralien (Oxyden, Silikaten und Sulfiden) ausgeprägt ist, erschwert das Studium der Umwandlungsvorgänge und ihre Verwertung für genetische Schlüsse (S. 67 ff.) häufig sehr.

Ein bekannter einfacher Vorlesungsversuch zur Demonstration der Stufenregel ist die Fällung von Quecksilberjodid aus einer Jodkaliumlösung mit Sublimatlösung. Das Quecksilber fällt zunächst gelb aus und wird bereits nach einigen Sekunden dann rot. Die gelbe α-Modifikation ist erst oberhalb 127° stabil. — Ein anderes Beispiel ist das von R. BRAUNS (Chem. Min. 1896, 166) ausführlich beschriebene: Kaliumnitrat kristallisiert aus wässeriger Lösung zuerst in Gestalt von Rhomboedern, die sich aber bald in die stabile rhombische Form umlagern.

Eine schematische Darstellung der Enantiotropie und der Monotropie, welche die Beziehungen dieser beiden Erscheinungen zum Ausdruck bringt, verdanken wir W. OSTWALD[2]) und K. SCHAUM[3]). Man benutzt dazu den Dampfdruck der festen Phasen und der Schmelze. Meist ist allerdings dieser Dampfdruck unmeßbar klein, aber theoretisch ist jedenfalls der Dampfdruck der stabilen Phase bei gegebener Temperatur immer kleiner als derjenige der instabilen.

Da das thermodynamische Potential stets mit steigendem Druck zunimmt, so wird auch das größere Potential einer instabilen Phase einem größeren, das kleinere Potential einem geringeren Dampfdruck entsprechen[4]) (vgl. Fig. 14). Die allgemein wichtige Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck der Modifikationen geht auch aus der Fig. 15 klar hervor. Es sei α die stabile, β die instabile Phase für eine gegebene Temperatur des Systemes. Wäre nun der Dampfdruck $\pi\alpha$ von α größer als derjenige $\pi\beta$ von β, so müßte α nach β hindestillieren, kann sich jedoch spontan in β umwandeln, und in dieser Weise entstünde ein Perpetuum Mobile, das nach dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz unmöglich ist. Der Dampfdruck der instabilen Phase β muß aber den größeren

[1]) Sie enthält eigentlich etwas sehr Merkwürdiges eingeschlossen: denn die Ursache einer Unterbrechung in der Abnahme der freien Energie bei den Umwandlungsprozessen ist noch gänzlich unbekannt. — Eine Zusammenstellung einiger diesbezüglicher Beobachtungen s. bei R. BRAUNS, Zentralbl. f. Min. **1921**, 225; s. a. H. HAGA und F. M. JAEGER, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, 1916, 1407, speziell im System $NiSO_4—H_2O$; s. a. verschiedene gute Beispiele bei J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, Amer. Journ. of Sc. [4] **48**, 1919, 387. Über die Bedeutung der Regel für die Mineralbildung s. a. A. E. FERSMANN, Trav. Soc. Natur. St. Petersb. **43**, 1912, 255—273; 277 f.

[2]) W. OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Ch. **22**, 1897, 313.

[3]) K. SCHAUM, Lieb. Ann. **300**, 1897, 215.

[4]) Siehe eine anschauliche Darstellung dieser Verhältnisse mit Hilfe des thermodynamischen Potentiales der verschiedenen Phasen bei P. NIGGLI, Fortschr. d. Min. **5**, 1916, 134 ff.

Wert haben, β also nach α hinüberdestillieren, wobei die instabile Modifikation dort in die stabile Form übergeht[1]). Nur bei der Temperatur der umkehrbaren Umwandlung im Falle des Gleichgewichts sind die Dampfdrucke von α und β gleich.

Trägt man den Dampfdruck in seiner Abhängigkeit von der Temperatur in ein Druck-Temperatur-Diagramm ein, so erhält man z. B. wie in Fig. 16 eine Darstellung des Falles der Enantiotropie, in Fig. 17

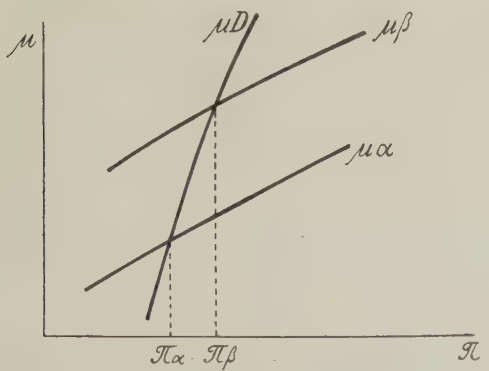


Fig. 14. Beziehung der thermodynamischen Potentiale zu den Dampfdrucken verschiedener Phasen eines Einstoffsystems.

Fig. 15. Stabilität verschiedener Modifikationen.

den der Monotropie. Der Schnittpunkt U der Dampfdruckkurven für α und β liegt im Falle der Enantiotropie unterhalb des stabilen Schmelzpunktes T_α. Wird U überschritten, so schneidet die Kurve für β die Dampfdruckkurve der Schmelze in T_3, ohne daß die Umwandlung

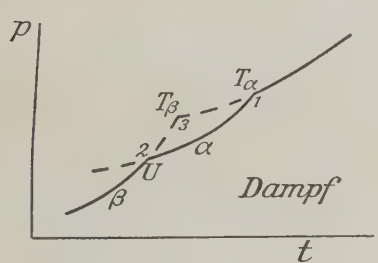


Fig. 16. Schema für enantiotrope Umwandlung.

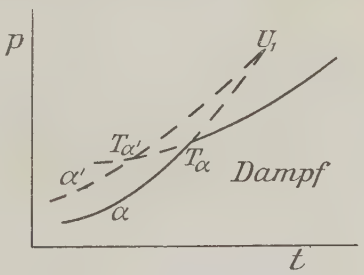


Fig. 17. Schema für monotrope Umwandlung.

stattfindet, d. h. in diesem Punkte schmilzt die instabile Modifikation β. Der Schmelzpunkt einer instabilen Form ist immer niedriger als derjenige einer stabilen. Eine angenäherte Beziehung zwischen dem Umwandlungspunkt und dem Schmelzpunkt T_α und T_β leitete J. H.

[1]) Einen vorzüglichen Demonstrationsversuch, der die Destillation einer unterkühlten, also instabilen Phase nach der stabilen hin direkt zeigt, beschrieb V. Goldschmidt am Furfuraldoxim, Zeitschr. f. Krist. 28, 1897, 169.

VAN'T HOFF ab[1]). Bezeichnen wir die Punkte 1, 2 und 3 nach Fig. 16, so gilt: $\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$, worin Q Umwandlungs- bezw. Schmelzwärme, T die absolute Temperatur bedeutet. Hierdurch ist also einer der drei Punkte aus den beiden anderen berechenbar.

In der für die Monotropie gültigen Fig. 17 ist ein Schnittpunkt U_1 der Dampfdruckkurven der beiden Formen oberhalb des Schmelzpunktes angenommen. In diesem Falle kann die Umwandlung $\alpha' \rightarrow \alpha$ (die instabile Phase soll durch den Akzent angedeutet werden) daher nur unterhalb einer (hypothetischen) Gleichgewichtstemperatur stattfinden. G. TAMMANN[2]) hat besonders betont, daß der hypothetische Schnittpunkt der Dampfdruckkurven für α und α' in Fig. 17 nicht notwendig ist, daß also die Kurve für α' immer oberhalb derjenigen für α liegen kann, so daß α' eine total instabile Phase alsdann darstellt. Diese Beziehung konnte er und F. KÖRBER[3]) in der Tat bei organischen Sustanzen nachweisen. Nach TAMMANN ist es wahrscheinlich, daß eine Form dann total instabil ist, wenn ihr spezifisches Volumen und ihr spezifischer Wärmeinhalt bei niederen Drucken größer ist als bei der stabilen Modifikation.

Aus Fig. 17 geht hervor, daß auch im Falle der Monotropie die instabile Phase den niedrigsten Schmelzpunkt hat.

Ist eine Gleichgewichtstemperatur U (Fig. 16) zwar vorhanden, bleibt aber die instabile Modifikation durch Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung erhalten und geht erst bei Temperaturerhöhung in die stabile Form über, so spricht man von Pseudomonotropie. Diese Erscheinung ist bei den Mineralien häufig. Äußerlich unterscheiden sich Monotropie und Pseudomonotropie nicht voneinander: eine Phase β geht bei genügender Erhitzung in die Phase α über, aber bei der Abkühlung von α findet eine Umwandlung nicht statt (z. B. Wurtzit und Zinkblende haben die Gleichgewichtstemperatur 1020°; der instabile Wurtzit geht bei ca. 850° in Blende über[4]). Es gibt dann ein Mittel, über die für genetische Betrachtungen so wichtige Unterscheidung zwischen Pseudomonotropie und Monotropie einen Anhaltspunkt zu gewinnen, und zwar durch die Wärmetönung der Umwandlung. Nach dem Gleichgewichtsprinzip (S. 6) findet oberhalb einer Gleichgewichtstemperatur (z. B. U in Fig. 16) die mit Wärmebindung verknüpfte Reaktion, und unterhalb einer

[1]) J. H. VAN'T HOFF, Vorles. über theoret. u. phys. Chem. I, 1901, 21.

[2]) G. TAMMANN, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. **1912**, 807; Ann. d. Phys. **40**, 1913, 297; Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 28f.; Die Aggr.-Zust. 1922, S. 137ff. Siehe bes. auch A. H. R. MÜLLER, Zeitschr. f. phys. Ch. **86**, 1913, 177—242.

[3]) F. KÖRBER, Zeitschr. f. phys. Ch. **82**, 1913, 45—55; s. a. G. A. HULETT, ebendort **28**, 1899, 668; W. WAHL, Phil. Trans. A. **212**, 1912, 140.

[4]) E. T. ALLEN und J. L. CRENSHAW, Zeitschr. f. anorg. Ch. **79**, 1912, 131.

Gleichgewichtstemperatur die Reaktion mit Wärmeentwicklung statt. Fehlt eine Gleichgewichtstemperatur überhaupt, auch auf der instabilen Verlängerung von αT_α (Fig. 17), so läßt sich vom Standpunkt des Gleichgewichtsprinzipes über die Wärmetönung nichts aussagen. Wir kommen somit zu folgender Regel:

Verläuft eine nicht umkehrbare Umwandlungsreaktion bei Wärmezufuhr unter Wärmeentwicklung, so ist sie monotrop, oder pseudomonotrop mit höher liegender Gleichgewichtstemperatur;

Verläuft eine nicht umkehrbare Umwandlungsreaktion bei Wärmezufuhr unter Wärmebindung, so ist sie pseudomonotrop mit tiefer liegender Gleichgewichtstemperatur, oder monotrop ohne hypothetischen Schnittpunkt der Dampfdruckkurven.

Das enantiotrope oder pseudomonotrope Verhalten zweier Modifikationen eines Stoffes ist erst dann bewiesen, wenn die Umwandlung — eventuell mit Hilfe eines Katalysators — in beiden Richtungen festgestellt ist.

Die obige Regel darf nur unter einem gewissen Vorbehalt ausgesprochen werden. Es ändert sich nämlich die Umwandlungswärme mit der Temperatur, und zwar, wie wir später (S. 75f.) sehen werden, um die Differenz der spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen. Besonders bei einer geringen Umwandlungswärme kann diese Größe daher bei einer bestimmten Temperatur durch Null gehen und mithin ihr Vorzeichen ändern. Bei polymorphen Formen wie Kalkspat und Aragonit, deren Umwandlungswärme sehr gering ist, gewinnt die Möglichkeit einer solchen Umkehrung des Vorzeichens der Wärmetönung und ihre Konsequenzen bezüglich der Stabilität besondere Bedeutung. Allgemein kann man aber voraussagen, daß es unmöglich ist, durch Temperaturerhöhung eine Gleichgewichtstemperatur für die Umwandlung anzutreffen, solange die Umwandlung (der instabilen zur stabilen Phase) unter Wärmebindung stattfindet, und ebenfalls unmöglich, durch Temperaturabnahme eine Gleichgewichtstemperatur zu erreichen, solange die Umwandlung unter Wärmeentwicklung verläuft.

In den Fällen von Pseudomonotropie gelingt die Feststellung der Umwandlung in beiden Richtungen häufig durch das Hinzuziehen einer fremden Schmelze, die als „Umwandlungs-Katalysator" dient. Eine merkliche Löslichkeit des untersuchten Körpers braucht nicht vorhanden zu sein. So kann z. B. die sehr träge Umwandlung von Quarz in Tridymit und umgekehrt bei 870° durch die Gegenwart von Natriumwolframat wesentlich beschleunigt werden.

Auch ein inniger Kontakt von verschiedenen Modifikationen eines Minerals, von denen nur eine stabil ist, genügt häufig nicht zur Einstellung des Gleichgewichts. So kommen Andalusit und Sillimanit in gesetzmäßiger Verwachsung in Gesteinen öfters vor[1]), ebenfalls Enstatit und Klinoenstatit, zwei Formen des Magnesiummetasilikates, in den Meteoriten[2]), weiterhin Pyrit und Markasit[3]) usw. Die molekulare

---

[1]) Vgl. A. Bergeat, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **30**, 1910, 587.

[2]) Vgl. E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement, Amer. Journ. of Sc. [4] **22**, 1906, 402.

[3]) Vgl. E. Hintze, Handb. d. Min. I, 1900, 730.

Richtkraft hat sich zwar geltend gemacht, aber trotzdem konnte sich die stabilste Molekülanordnung nicht ausbilden.

Es erhebt sich dann Zweifel, ob wirklich nur eine Modifikation eines Stoffes bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck als stabil betrachtet werden muß. Hierüber hat J. H. VAN'T HOFF[1]) eine Anmerkung gemacht, welche die Erklärung derartiger Anomalien enthalten dürfte. Er vergleicht die Umwandlung mit dem Verhalten verschiedener Kugelstapel. Eine neue Stapelung kann eine geringere freie Energie besitzen als die ursprüngliche und daher die stabilere Anordnung darstellen, aber trotzdem ist es möglich, daß die Verwandlung zunächst eine Vermehrung der Energie erfordert und daher, auch abgesehen von jeder Verzögerung, nicht spontan vor sich gehen kann. Der Vergleich des molekularen Raumgitters mit einem Kugelstapel dürfte gewiß wohl mehr sein als ein bloßes Bild, es ist vielmehr anzunehmen, daß die „Umstehung" einer Gitterbauart in eine andere es ausmacht, wie die Verschiedenheit der Gestalt die Umwandlungsgeschwindigkeit wesentlich bedingt (s. F. RINNE, a. a. O. S. 50).

Nach diesen Überlegungen könnten auch zwei Modifikationen innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles nebeneinander stabil sein und erst ein von Fall zu Fall verschiedener Schwellenwert der Überhitzung oder Unterkühlung ermöglichte alsdann die Umwandlung selbst. Ein anderes Mittel zur Erlangung der absolut stabilsten Anordnung ist in der Gegenwart einer flüssigen Phase (oder einer Dampfphase) gegeben, weil die instabile Form allgemein die größere Löslichkeit (und den größeren Dampfdruck, s. o.) besitzt. Über den Weg des ungeordneten Molekularzustandes in der Lösung oder dem Dampfe wird dann die stabilste kristalline Anordnung auch sehr wenig unter- oder oberhalb eines einzigen Temperaturpunktes allmählich erreicht werden.

Ein anderer Umstand, der die Umwandlungstemperatur verschieben kann, ist in einem mangelhaften molekularen Gleichgewicht des Stoffes begründet. Diese Erscheinung kann bei den meisten chemischen Körpern nur nachgewiesen werden nach schnell vollzogenen Temperaturänderungen. Die Änderung des Molekularzustandes (Assoziation, Dissoziation) kann dann nicht schnell genug folgen, und diese „Hysteresis" äußert sich durch eine andere Lage des Schmelz- und des Umwandlungspunktes als in dem Fall, daß die Temperatur sich nur wenig und langsam geändert hat[2]). Erscheinungen, die bei der Mehrzahl der Körper fast momentan verlaufen, dürften bei den durch Trägheit ausgezeichneten Silikaten und anderen Bestandteilen der Gesteine vielleicht Jahre beanspruchen. Genauere Erfahrungen auf diesem Gebiete sind noch spärlich, aber der Befund von ALLEN, WRIGHT und CLEMENT[3]), daß Kupfferit (rhombischer Amphibol $MgO \cdot SiO_2$) an Stelle der stabileren Modifikationen von $MgO \cdot SiO_2$ nur aus einer weit oberhalb des Schmelzpunktes (bis etwa 1600°) erhitzten und schnell abgekühlten Masse ent-

[1]) J. H. VAN'T HOFF, Chem. Grundlehr. n. Menge, Maß und Zeit. Braunschweig 1912, 68.

[2]) Die normal bei 127° auftretende Umwandlung des gelben HgJ_2 in das rote (bei Abkühlung) steigt bis auf 140°, wenn dasselbe Jodid schnell von 212° abgeschreckt wird. Die rote Phase verschwindet wieder nach wenigen Sekunden (s. A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Ch. **76**, 1911, 421).

[3]) E. T. ALLEN, F. E. WRIGHT und J. K. CLEMENT, Amer. Journ. of Sc. [4] **22**, 1906, 406.

steht, und die von FENNER[1]) erwähnte Schwankung der in den einzelnen Präparaten scharf definierten Umwandlungstemperatur β-Christobalit $\rightleftarrows$ α-Christobalit zwischen etwa 200° und 275° wird auf Hysteresis im molekularen Gleichgewichte zurückgeführt. Auch der Quarz zeigt bei seiner Umwandlung $\alpha \rightleftarrows \beta$ in geringem Maße Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur von der Art der Vorbehandlung[2]).

Wir ersehen hieraus, daß chemisch einheitliche Stoffe, deren inneres molekulares Gleichgewicht nicht erreicht ist, den Regeln der Phasenlehre nicht streng gehorchen; die letztere fordert ja für Einstoffsysteme („unäre" Systeme) bei gegebenem Druck eine bestimmte Schmelztemperatur und beim Vorhandensein von Enantiotropie bestimmte Umwandlungstemperaturen. Stoffe, die sich bei Ausschaltung des Zeitfaktors, also bei vorhandenem inneren Gleichgewicht, unär verhalten, bei schnellen Zustandsänderungen jedoch wie Zweistoff-, Dreistoff- oder noch verwickeltere Systeme, werden pseudobinär, pseudoternär usw. genannt. Die Theorie dieser Erscheinungen wurde zuerst von W. D. BANCROFT[3]), später von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM[4]) entwickelt und neuerdings besonders von A. SMITS ausgebaut. Bei synthetisch mineralogischen Untersuchungen empfiehlt es sich, zunächst möglichst mit inneren Gleichgewichten zu arbeiten, also den Zeitfaktor auszuschließen, wenn es auch notwendig ist, das mögliche Auftreten von Pseudosystemen immer im Auge zu behalten.

Ausgehend von dem Begriff des molekularen Gleichgewichtes in der flüssigen oder festen Phase haben A. SMITS[6]) und G. TAMMANN Theorien über die Polymorphie aufgestellt. Nach SMITS sind verschiedene Molekülarten eines Stoffes in der festen Phase ineinander gelöst; tritt Sättigung an einer Molekülart infolge einer Änderung der Temperatur oder des Druckes ein, so muß eine neue Form auftreten mit einer anderen Konzentration der verschiedenen Molekülarten[7]). TAMMANN schließt sich mehr der Raum-

[1]) C. N. FENNER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1913, 168. Über die Streitfrage, ob die SMITSsche Theorie sich auf die Gleichgewichte im System Christobalit anwenden läßt, s. a. A. SMITS und K. ENDELL, ebendort **80**, 1913, 176; **106**, 1919, 143; O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. **1916**, II, 1, der annimmt, daß äußere Einflüsse, insbesondere Spannungen bei der Umstehung der Kristallstrukturen in der Umwandlung die Erscheinung der Hysteresis verursachen.

[2]) S. R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 84.

[3]) W. D. BANCROFT, Journ. Phys. Chem. **2**, 1898, 143.

[4]) Vgl. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM und A. H. W. ATEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **53**, 1905, 499; Die heterog. Gleichgew. II, 3. Heft. Braunschweig 1918.

[5]) A. SMITS, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, seit 1910; Rev. gén. d. sc. 15. 3. 1914; s. a. H. TERWEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **91**, 1916, 443; K. SCHAUM, K. SCHAELING und FR. KLAUSING, Lieb. Ann. **411**, 1916, 161—195. Eine vollständige Abhandlung seiner theoretischen Vorstellungen gab A. SMITS in dem Werke Theorie der Allotropie, Leipzig 1921.

[6]) A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Ch. **76**, 1911, 421; **82**, 1913, 657; **88**, 1914, 608, 743.

[7]) Die Theorie von SMITS wird neuerdings von W. P. WHITE (Amer. Journ. of Sc. [4] **47**, 1919, 31—41) sachlich angegriffen und z. T. widerlegt. Zu TAMMANNs Theorie vgl. Die Aggreg.-Zustände, 1922, S. 116ff., 140ff.

gittervorstellung des kristallisierten Zustandes an und weist auf den Erfahrungssatz hin, daß normale, nicht assoziierte Flüssigkeiten keine oder höchstens monotrope Umwandlung in der festen Phase zeigen, mit assoziierten Schmelzen dagegen häufig Enantiotropie im festen Zustande verknüpft ist. Nach ihm kann jede Gruppe von kristallinen Zuständen (als „Kristallgruppe") auftreten, die im Verhältnis der Monotropie zueinander stehen, während die Kristallgruppen mit verschiedenen Molekülarten sich gegenseitig enantiotrop verhalten. TAMMANN betrachtet das Molekulargewicht von normalen Flüssigkeiten und den zugehörigen Kristallen als identisch[1]).

Bei den gesteinsbildenden Mineralien ist man vorläufig noch auf die empirische Feststellung der Umwandlung angewiesen. Eine Verknüpfung der so gefundenen Tatsachen mit dem molekularen Verhalten der Schmelze, wie es sich durch Leitfähigkeit, Viskosität, Diffusion, Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung und Kristallisationsgeschwindigkeit kundgibt, wird jedoch eine dankbare Aufgabe der zukünftigen Forschung bilden. Im speziellen Teile werden wir sehen, daß

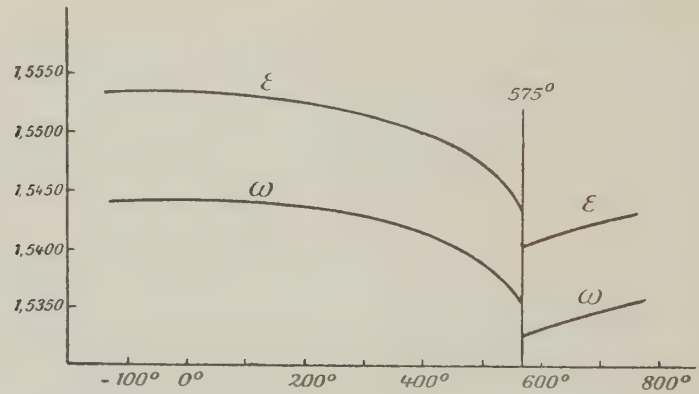


Fig. 18. Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes des Quarzes für D_2-Licht (nach RINNE und KOLB).

besonders die einfach zusammengesetzten Silikate ($CaO \cdot SiO_2$, $NaAlSiO_4$, $2CaO \cdot SiO_2$ usw.) umkehrbare Umwandlungen aufweisen.

Es sei noch eine weitere Erscheinung bei Umwandlungen erwähnt, die sich durch eine molekularkinetische Vorstellung verstehen läßt. Bei einigen genau untersuchten Umwandlungsvorgängen machte sich die Umwandlung im optischen Verhalten des Stoffes schon weit unterhalb der Gleichgewichtstemperatur bemerkbar. So fanden F. RINNE und R. KOLB[2]), daß die Brechungsindizes von völlig reinem Bergkristall sich von etwa 200° vor der Umwandlung an abnorm stark, wenn auch kontinuierlich mit der Temperatur verschieben und bei der Umwandlungstemperatur 575° sprungweise eine Änderung erfahren (Fig. 18, für die Natriumlinie D_2). Beim Leucit wurde ebenfalls etwa 150° vor der Umwandlung des doppelbrechenden $\rightleftarrows$ isotropen ein deutliches Abbiegen der Brechungsindizes beobachtet, während bei der scharf umkehrbaren Umwand-

[1]) G. TAMMANN, Gött. Nachr. **1911**, 325; **1912**, 325; Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 1911, 3624; Ann. d. Phys. **40**, 1913, 297; Lehrb. d. Metallogr. 1914, 28. Spezielles über das System HgJ_2 s. a. bei M. HASSELBLATT, Zeitschr. f. phys. Ch. **86**, 1913, 61.

[2]) F. RINNE und R. KOLB, N. Jahrb. f. Min. **1910**, II, 146.

lung (Verschwinden und Wiederauftreten der Doppelbrechung) keinerlei Andeutung einer Unstetigkeit in der Kurve der Brechungsindizes sichtbar ist. Analoge Erscheinungen zeigte auch die thermogoniometrische Untersuchung an Boracit, welche R. GROSSMANN [1]) durchführte.

Wahrscheinlich besteht unterhalb der Umwandlungstemperatur dieser Körper ein Gleichgewicht verschiedener Molekülarten, das sich mit der Temperatur allmählich verschiebt und schließlich zum Umstehen des ganzen Raumgitters führt [2]). — Oberhalb des Umwandlungspunktes verläuft die Funktion der Brechungsindizes beim Quarz nahezu geradlinig.

Auch bei der Untersuchung von Dichteänderungen in der Nähe von enantiotropen Umwandlungspunkten fand man schon unterhalb desselben einen erheblichen Einfluß der inneren Gleichgewichte; so bei Jodsilber, das bis 146° sich beim Erwärmen kontrahiert, um dann in eine dichtere α-Modifikation überzugehen. Auch beim Quarz findet man analog zu den optischen Erscheinungen eine Tendenz zu der Änderung der Dichte, die bei der Umwandlung selbst sich alsdann diskontinuierlich einstellt (s. Abschn. B, 2).

1. Die Bestimmung von enantiotropen Umwandlungspunkten

Die Umkehrbarkeit einer Umwandlung, also das Bestehen einer Gleichgewichtstemperatur zwischen zwei Modifikationen, läßt sich nur sicher beweisen, wenn die Umwandlung in beiden Richtungen beobachtet wurde, je nach der Lage der Temperatur unterhalb oder oberhalb eines bestimmten Punktes.

Zum qualitativen oder annähernd quantitativen Nachweis von Umwandlungen ist das Erhitzungsmikroskop sehr nützlich. Wir sahen, daß die optische Methode zur Schmelzpunktbestimmung gegenüber den anderen, besonders den thermischen zurücktritt. Wo man aber zunächst nicht wissen kann, ob überhaupt Umwandlungen im festen Zustande stattfinden, ist die unmittelbare mikroskopische Wahrnehmung des Verhaltens eines Minerals bei Temperaturänderung wesentlich [3]).

Die Wärmetönung bei Umwandlungen ist in den meisten Fällen kleiner als die Schmelzwärme; daher werden neben dem thermischen Verhalten zum Nachweis von Umwandlungen auch verschiedene andere physikalische Eigenschaften häufig herangezogen. Die wichtigsten Methoden neben der optischen sollen nachfolgend kurz behandelt werden.

[1]) R. GROSSMANN, Dissert. Leipzig, 1917, S. 29ff.

[2]) Vgl. F. E. WRIGHT, Journ. Wash. Acad. of sc. **3**, 1913, 494.

[3]) Zur Demonstration mit dem Projektionsapparat empfiehlt sich das Ammoniumnitrat. Stabilitätsschema:

$$\underset{\text{tetragonal}}{\varepsilon\text{-}NH_4NO_3} \xleftrightarrow[-17^0]{} \underset{\text{rhombisch}}{\delta\text{-}NH_4NO_3} \xleftrightarrow[+32{,}1^0]{} \underset{\text{rhombisch}}{\gamma\text{-}NH_4NO_3} \xleftrightarrow[84{,}2^0]{} \underset{\text{trigonal}}{\beta\text{-}NH_4NO_3} \xleftrightarrow[125{,}2^0]{} \underset{\text{regulär}}{\alpha\text{-}NH_4NO_3}$$

$$\xleftrightarrow[168^0]{} \text{Schmelze.}$$

Zwei dieser Umwandlungen sind bei der Abkühlung zwischen gekreuzten Nicols leicht sichtbar (vgl. R. G. EARLY und T. M. LOWRY, Journ. Chem. Soc. Lond. **115**, 1919, 1387; vgl. K. VOGT, Phys. Zeitschr. **12**, 1911, 1129).

1. Statische Methode. Der Stoff wird mit oder ohne Flußmittel (vgl. Abschn. B, 2, Quarz ← → Tridymit) lange Zeit in der Nähe der Umwandlungstemperatur gehalten, dann abgeschreckt und mikroskopisch untersucht. Bei Benutzung eines Flußmittels (Natrium- oder Calciumwolframat, Borate, Chlormagnesium, Chlorcalcium u. dergl. haben sich als wirksam erwiesen) ist es notwendig, daß der Versuchskörper das Flußmittel nicht in fester Lösung (vgl. S. 100, 109) aufnimmt, weil sonst eine andere Umwandlungstemperatur gefunden wird als dem untersuchten Stoffe in reinem Zustande zukommt.

2. Thermische Methode. Die Wärmetönung der Umwandlung wird mittels Erhitzungs- und Abkühlungskurven durch Bestimmung von Haltepunkten ebenso nachgewiesen wie diejenige beim Schmelzen und Kristallisieren.

Es empfiehlt sich alsdann zur Verfeinerung der Ablesung der Haltepunkte auf den Erhitzungs- bezw. Abkühlungskurven, gegen den Thermostrom des Elementes in dem zu untersuchenden Körper noch ein zweites Thermoelement zu schalten, welches in einem auf gleiche Temperatur erhitzten, aber keine Umwandlung erfahrenden Stoffe sich befindet. Man erhält auf solche Art Differenzenkurven, welche außerordentlich genau die Haltepunkte der Umwandlungseffekte anzeigen[1]).

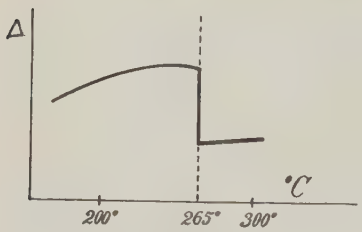


Fig. 19. Winkeländerung zweier Würfelflächen im Borazit bei Temperaturerhöhung

3. Lineare Ausdehnung. Eine der petrogenetisch wichtigsten Umwandlungen, diejenige des Quarzes bei 575°, wurde durch die Unstetigkeit in der linearen Ausdehnung entdeckt (Le Chatelier 1889). Sonst hat diese Methode nur geringe Anwendung gefunden, weil die Messung der räumlichen Ausdehnung sich viel leichter ausführen läßt.

4. Thermogoniometrische Methode. Die Winkeländerung von Kristallflächen mit zu- und abnehmender Temperatur erfährt bei den Umwandlungspunkten eine Unstetigkeit, welche sehr scharf sich einstellt und mit deren Hilfe z. B. R. Grossmann[2]) die Modifikationsänderung des Boracits und Leucits untersucht hat. Fig. 19 gibt z. B. die Winkeländerung △ zweier Würfelflächen des Boracits in ihrer Temperaturabhängigkeit wieder.

---

[1]) Über derartige Vorrichtungen s. z. B. Goerens, Einführg. in die Metallogr., 2. Aufl. 1915, 160ff., dort nach Angaben von Roberts-Austen und Le Chatlier; s. a. Desch, Metallographie, in Bredigs Handb. d. angew. Phys. Ch. 1914, S. 75ff.

Einen Apparat zur thermischen Untersuchung bei Druckbeanspruchung gab E. Jaenecke an (Zeitschr. f. phys. Ch. **90**, 1915, 257).

[2]) R. Grossmann, Dissert. Leipzig 1917.

5. Volumetrische (dilatometrische) Methode. Die Substanz wird in den weiten Teil eines thermometerähnlichen Gefäßes (Dilatometers, Fig. 20) gegeben, dessen Kapillare mit einer Skala versehen ist. Daraufhin bringt man eine Füllflüssigkeit hinein und schmilzt das Dilatometer unten zu[1]). Als Füllflüssigkeit empfiehlt sich bis etwa 100° Petroleum, von 100° bis 300° Paraffinöl oder Quecksilber. Bei hohen Temperaturen hat man für Umwandlungen mit großem Volumeffekt auch Luft als Füllmasse verwendet und die aus dem Ofen herausragende Kapillare mit einem Quecksilbertropfen abgeschlossen[2]). Die Fehler durch Schwankungen der Temperatur und mithin des Luftvolumens sind hierbei verhältnismäßig groß. Geschmolzene Salze als Füllflüssigkeiten hat man bisher noch nicht benutzt[3]). Das Dilatometer samt Inhalt wird zunächst erhitzt[4]) bezw. abgekühlt und der Gang der Niveauhöhe in der Kapillare mit der Temperatur aufgezeichnet. Bei der Umwandlung zeigt sich eine Ausdehnung oder eine Kontraktion. Dann wird diese vorläufige Bestimmung verschärft, indem man die Substanz sich halb umwandeln läßt, was mit Hilfe der Temperatur-Niveaulinien leicht kontrolliert werden kann, und bei Temperaturen unter- und oberhalb des Umwandlungspunktes konstant hält. Solange noch Kontraktion oder Ausdehnung stattfindet, weicht die Temperatur von der Umwandlungstemperatur ab. Letztere läßt sich also auf diese Weise zwischen immer engere Grenzen einschließen.

Fig. 20. Dilatometer.

6. Dampfspannungs- und Löslichkeitsmethode. Die instabile Phase besitzt eine größere Dampfspannung und Löslichkeit als die stabile. Beim Umwandlungspunkt werden diese Größen bei den beiden Phasen gleich groß. Für gesteinsbildende Mineralien haben diese Methoden noch kaum Anwendung gefunden, weil ihre Dampfspannung meist unmerklich klein und die Technik genauer Löslichkeitsbestim-

[1]) Für die praktische Ausführung s. J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildg. d. ozean. Salzablagergn. I, 1905. Vorlesung. üb. Bildung. u. Spaltung. v. Doppelsalzen, Leipzig 1897, S. 33.

[2]) H. MUELLER (N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **30**, 1909, 4) untersuchte in dieser Weise die Umwandlungen der Alkalisulfate Cs_2SO_4, Rb_2SO_4, K_2SO_4 bei ca. 600°.

[3]) Eine Löslichkeit der Versuchssubstanz in der Salzschmelze wäre von Vorteil, indem sich die Umwandlungstemperatur dadurch nicht ändert und die Umwandlung meist leichter vollziehen kann.

[4]) Als Heizbad für hohe Temperaturen ist bis 450° die eutektische Mischung von KNO_3 und $NaNO_3$ empfehlenswert (54,5 Gew.-% KNO_3, Schmelzpunkt 218°). Die Schmelze ist dünnflüssig und bis etwa 500° unzersetzt heizbar. Für 380—650° empfiehlt L. H. BORGSTROEM (Oefvers. af Finska Vetensk.-Soc. Förhdl. Afd. A, **57**, 1914/15, Nr. 24) ein Gemenge von 3 Teilen KCl auf 1 Teil LiCl, für 630—850° ein solches von 7 Teilen Na_2SO_4 auf 3 Teile NaCl, und für Temperaturen über 810° reines NaCl. Für höhere Temperaturen kommen besonders Metallschmelzen in Betracht.

mungen bei hohen Temperaturen (z. B. in geschmolzenen Salzen) noch nicht ausgebildet ist. Eine umso größere Bedeutung aber haben dieselben für die Untersuchung der aus wässerigen Lösungen kristallisierenden Salze, und werden daher an den diesbezüglichen Stellen noch ausführlicher zu besprechen sein (Abschn. E, Kap. III).

7. Elektrische Methode (Leitfähigkeitsmethode). Die unstetige Änderung der elektrischen Leitfähigkeit wurde benutzt, um die Umwandlung des Kupferglanzes und des Silberglanzes nachzuweisen[1]). Auch bestimmte LE CHATELIER[2]) die Umwandlungen des Eisens und Nickels in dieser Weise (vgl. Abschn. B, 2).

7a. Galvanische Methode. Gelingt es, aus zwei verschiedenen Modifikationen eines Minerals zusammen mit einem Elektrolyten (geschmolzenem Salze z. B.) eine galvanische Kette („Umwandlungskette") herzustellen, so dürfte diese Methode ein scharfes Kriterium für die relative Stabilität der Modifikationen liefern. Es muß ein Strom von solcher Richtung entstehen, daß dadurch die instabile Phase aufgezehrt wird. Weil das Verfahren für mineralogische Zwecke bisher noch nicht angewendet worden ist, soll es hier nur eben angedeutet werden. Noch offene Fragen, wie z. B. das Verhältnis von Sillimanit zu Andalusit und Disthen, oder der drei Titandioxyde (Rutil, Brookit und Anatas) dürften aber in dieser Weise am ehesten gelöst werden.

8. Magnetische Methode. Bei magnetischen Stoffen ändern sich die magnetischen Eigenschaften bei der Umwandlung. So hat man die umkehrbare Umwandlung des Magnetits bei 525°[3]) bis jetzt nur durch das Verschwinden und Wiederkehren des Ferromagnetismus nachzuweisen vermocht.

2. Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Druck. Die Umwandlungskurve.

Zur Verwertung unserer Kenntnisse über die Mineralumwandlungen für Schlüsse bezüglich ihrer Bildungsbedingungen ist es notwendig, den Einfluß des allseitigen Drucks auf die Umwandlungstemperatur zu berücksichtigen[5]). Die Änderung der Gleichgewichtstemperatur einer umkehrbaren Umwandlung mit dem äußeren, hydrostatischen Druck erfolgt im π-, τ-, μ-Diagramm eines Einstoffsystems (s. S. 49) längs einer bestimmten Kurve (dort in Fig. 12 AB), welche als Schnittkurve der μ-Flächen zweier anisotroper Phasen bestimmt ist; ihre Projektion (A′B′) auf die π-, τ-Ebene gewinnt im vorliegenden Fall die Bedeutung einer „Umwandlungskurve", und es gilt für sie wie bei der Schmelz-

[1]) W. HITTORF, Pogg. Ann. **84**, 1851, 17, 25; neuerdings arbeiteten auch POSNJAK, ALLEN und MERWIN mit dieser Methode, s. Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 119ff.

[2]) H. LE CHATELIER, Rev. Gén. d. Sc. **6**, 1895, 533.

[3]) E. COHEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **14**, 1894, 53, 535; VAN'T HOFF c. s. ebenda **16**, 1895, 453; E. COHEN und VAN EIJK, ebenda **30**, 1899, 601.

[4]) Schon im Jahre 1836 von FARADAY beobachtet, von F. RINNE (Centr.-Bl. f. Min. **1902**, 294) genauer untersucht. Die Temperaturangabe stammt von S. WOLOGDINE, Compt. rend. **148**, 1909, 776.

[5]) P. W. BRIDGMAN, Proceed. Amer. Acad. of Arts a. Sc. **51**, 1915, 55; Proceed. Amer. Nat. Acad. 1, 1915, 513.

kurve die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Formel $\frac{dt}{dp} = T\frac{(V_2-V_1)}{Q}$, wenn T die absolute Umwandlungstemperatur, V_2 das spezifische Volumen der bei höherer, V_1 dasjenige der bei niedererer Temperatur stabilen Phase und endlich Q die der Substanz zugeführte Wärme bezeichnet. Für die Wahl der zu benutzenden Maßeinheiten vgl. S. 24. Ein Maximum der Umwandlungstemperatur tritt dann auf, wenn $V_2-V_1 = 0$ wird; tatsächlich ist ein solches von BRIDGMAN bei ca. 4700 kg/cm² und etwa 182° bei HgJ_2 beobachtet worden[1]).

Die Umwandlungswärme ist meist geringer als die Schmelzwärme, dagegen kann die Dichte der beiden Modifikationen erheblich verschieden sein (oft um 10, manchmal um 20% oder noch mehr). Der Einfluß des Drucks ist daher bei Umwandlungen im allgemeinen größer als beim Schmelzen.

Die Umwandlungswärme Q, wenn 1 g der Form I in die Form II übergeht, ist stets positiv, weil diese Umwandlung bei Temperaturerhöhung stattfindet, dagegen kann V_2 sowohl größer wie auch kleiner als V_1 sein und je nach dem positiven oder negativen Vorzeichen von V_2-V_1 bewegt sich die Umwandlungskurve bei Druckerhöhung nach höheren oder niedrigeren Temperaturen. So gilt bei der Umwandlung von α-Quarz in α-Tridymit bei 870° ein erheblicher positiver Wert für V_2-V_1, während bei der Umwandlung von γ-$2CaO \cdot SiO_2$ in die β-Form (bei 675°) V_2-V_1 einen großen negativen Wert besitzt[2]). Ebenfalls geht die Umwandlung des Boracits bei 265° unter Kontraktion vor sich[3]).

Gleichzeitige exakte Messungen der Wärmetönung und der Volumenänderung bei Umwandlungen von gesteinsbildenden Mineralien sind bis jetzt nicht ausgeführt worden, und daher ist die Formel vorderhand nur annähernd zu benutzen. So schätzt C. N. FENNER[4]) die Wärmetönung der genetisch so wichtigen Umwandlung von α-Quarz in α-Tridymit bei 870° auf 15 cal, die Volumzunahme auf 0,057 ccm pro g, und berechnet daraus eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur von 1° pro 9,5 Atm. Ein Druck von 1000 Atm. (dem Gewichte einer Gesteinsschicht von ca. 4000 m Mächtigkeit entsprechend) müßte die Umwandlungstemperatur mithin schon um ca. 100° erhöhen.

Dagegen beträgt die Erhöhung der Umwandlungstemperatur von β-Quarz in α-Quarz bei 575° nur ca. 1° pro 100 Atm.[5]) infolge des geringen Volumeffekts.

---

[1]) P. W. BRIDGMAN, Proceed. Amer. Acad. **51**, 1915, 107.
[2]) A. L. DAY und E. S. SHEPHERD, TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1907, 218.
[3]) W. MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Ch. **29**, 1899, 661.
[4]) C. N. FENNER, Journ. Wash. Acad. of Sc. **2**, 1912, 479.
[5]) J. KOENIGSBERGER, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 108.

Die Umwandlungskurve trifft mit den Dampfdruckkurven der beiderseits von ihr stabilen Phasen in einem invarianten Punkte zusammen, der als Tripelpunkt gekennzeichnet ist. Im π-, τ-, μ-Diagramm entspricht derselbe der Projektion eines Raumpunktes auf die π-, τ-Ebene, der durch das Zusammentreffen der Schnittlinien je zweier μ-Flächen bestimmt ist.

Ein klassisches Beispiel für die Änderung der Umwandlungstemperatur mit dem Druck wurde von G. TAMMANN[1]) beim Schwefel experimentell ausgearbeitet (Fig. 21). Die Umwandlungstemperatur für den Übergang des rhombischen in den monoklinen Schwefel, die bei gewöhnlichem Drucke bei 95,3° liegt, erhöht sich bei Drucksteigerung schneller als der stabile Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels (119,25° bei 1 Atm.) und als der instabile der rhombischen Form des Schwefels (112,8° bei 1 Atm.). Folglich schneiden sich die Schmelzkurven und die Umwandlungskurve, und zwar bei 151° und 1320 kg/cm². Oberhalb dieses Punktes kristallisiert rhombischer Schwefel als stabile Phase aus der Schmelze, und der monokline kann alsdann nur als instabile (monotrope) Modifikation auftreten. Das stabile Gebiet des monoklinen Schwefels ist daher allseitig begrenzt[2]). Der Punkt D wurde als Schnittpunkt der Umwandlungskurve AD und der instabilen Schmelzkurve BD bestimmt. Aus der Figur geht unmittelbar hervor, daß die instabile Verlängerung von HD durch den Punkt B (den Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels unter dem Druck seines eigenen Dampfes) gehen muß. B muß somit auch ein Punkt der verlängerten Gleichgewichtslinie FA für S_{rh} + Dampf und der verlängerten Linie GC für das Gleichgewicht Schmelze + Dampf sein. An diesem Beispiel möge eine allgemeine Gesetzmäßigkeit beim Zusammentreffen der Zweiphasenlinien (z. B. AC, AD) in den Dreiphasenpunkten (Tripelpunkten) (z. B. A, B, D) eines Einstoffsystems erwähnt werden: Die Verlängerung einer der Kurven jenseits des Tripelpunktes muß sich immer zwischen den beiden anderen Kurven befinden. In Fig. 21 ist diese Bedingung offenbar erfüllt. Für die Begründung dieses Satzes und einiger weiterer Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Tripelpunkte vgl. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM[3]).

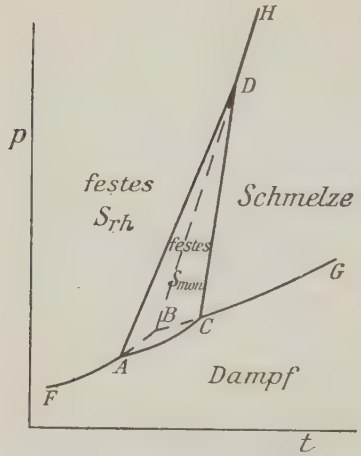


Fig. 21. Zustandsdiagramm des Schwefels.

Ein geologisch besonders wichtiges Beispiel für die Änderung der Gleichgewichte fester Phasen mit dem Druck liefert das Eis. Nicht weniger als fünf verschiedene Eismodifikationen sind in einem Druckbereiche von ca. 20000 Atm. bis zu Temperaturen von —80° sicher nachgewiesen, von denen eine Form, das Eis III, ein allseitig begrenztes Gebiet aufweist. Drei Eisformen wurden von G. TAMMANN

---

[1]) Vgl. G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, 1903, S. 269; über andere Schwefelmodifikationen s. A. H. W. ATEN, Zeitschr. f. phys. Ch. 88, 1914, 321; E. BECKMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. 103, 1917, 189.

[2]) Über ähnliche Verhältnisse im System $NH_4 \cdot NO_3$ s. in ABEGGs Handb. d. anorg. Ch. III, 3, 1907, 311.

[3]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, I, 1901, 94ff.

bis zu Drucken von ca. 3500 Atm. in ihren Stabilitätsbeziehungen festgestellt, und neuerdings hat P. W. BRIDGMAN[1]) dieses Ergebnis im wesentlichen bestätigt und erheblich (von -80^0 bis $+78^0$ und bis 20500 kg/qcm) ausgedehnt[2]). Die Daten der Tripelpunkte sind in der nachfolgenden Tabelle a zusammengestellt (Fig. 22). Den Verlauf der Schmelzkurve AB des Eises I mit zunehmendem Druck gibt Tabelle b wieder.

Tabelle a.

Punkt in Fig. 12	Gleichgewicht zwischen	Temperatur	Druck in kg pro qcm
B	Wasser, Eis I, Eis III	-22^0	2115
C	Eis I, Eis II, Eis III	$-34{,}7^0$	2170
D	Wasser, Eis III, Eis V	$-17{,}0^0$	3530
E	Eis II, Eis III, Eis V	$-24{,}3^0$	3510
F	Wasser, Eis V, Eis VI	$+0{,}16^0$	6380

Tabelle b.

Temperatur	Druck in kg/qcm	Druck in Atm.
0^0	1	1
-5^0	610	590
-10^0	1130	1090
-15^0	1590	1540
-20^0	1970	1910

Die Lage der Feldergrenzen in Fig. 22 ist überall so, daß bei isothermer Druckerhöhung die mit Volumenverminderung verknüpfte Reaktion eintritt, und bei isobarer Temperaturerhöhung die Reaktion unter Wärmeaufnahme. Für petrologische Anwendungen ist der Punkt B wichtig; denn nur bis -22^0 und ca. 2050 Atm. kristallisiert das Wasser zu der weniger dichten gewöhnlichen Eisform und kann daher in Hohlräumen eines Gesteins eine sprengende Wirkung beim Gefrieren ausüben. 2050 Atm. ist daher das Maximum der sprengenden Kraft des gefrierenden Wassers (vgl. Abschn. D, Kap. 1). Bei -45^0 ist die Umwandlungskurve des Eises I → Eis III im Druckmaximum bei 2255 kg/cm²[3]).

[1]) P. W. BRIDGMAN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **77**, 1912, 394.

[2]) Die Bezeichnung „Eis IV" ist für eine noch nicht völlig sichergestellte Eisform nach G. TAMMANN (Zeitschr. f. phys. Ch. **72**, 1910, 609) vorbehalten (in Fig. 22 nicht berücksichtigt). Die instabilen Verlängerungen der Zweiphasenlinien über die Tripelpunkte hinaus sind dort ebenfalls vernachlässigt; s. a. ebenda **88**, 1914 57 und eine diesbezügliche Bemerkung von BRIDGMAN, **89**, 1915, 252.

[3]) G. TAMMANN, Die Aggr.-Zust. 1922, S. 159f., dort auch Angaben über das Druckmaximum auf der Umwandlungskurve für Benzol I—II (l. c. S. 186).

Auch das Eisen gehört wahrscheinlich zu den Stoffen mit einem allseitig umgrenzten Gebiete einer Modifikation, weil die Umwandlung von γ- in β-Eisen[1]) (bei 770°) ohne merkliche Volumenänderung, die Umwandlung der β- in die α-Phase dagegen (bei 890°) unter deutlicher Kontraktion verläuft. Die erste Umwandlungstemperatur ändert sich daher kaum bei erhöhtem Druck, die zweite aber wird erniedrigt. G. TAMMANN[2]) berechnete für den Schnittpunkt der Umwandlungskurven 770° und 12000 kg/qcm. Das Feld für β-Eisen wäre also von allen Seiten begrenzt.

Die Bedeutung derartiger Erscheinungen für die Mineralbildung in Tiefengesteinen liegt auf der Hand. Ebenso wie das Stabilitätsfeld

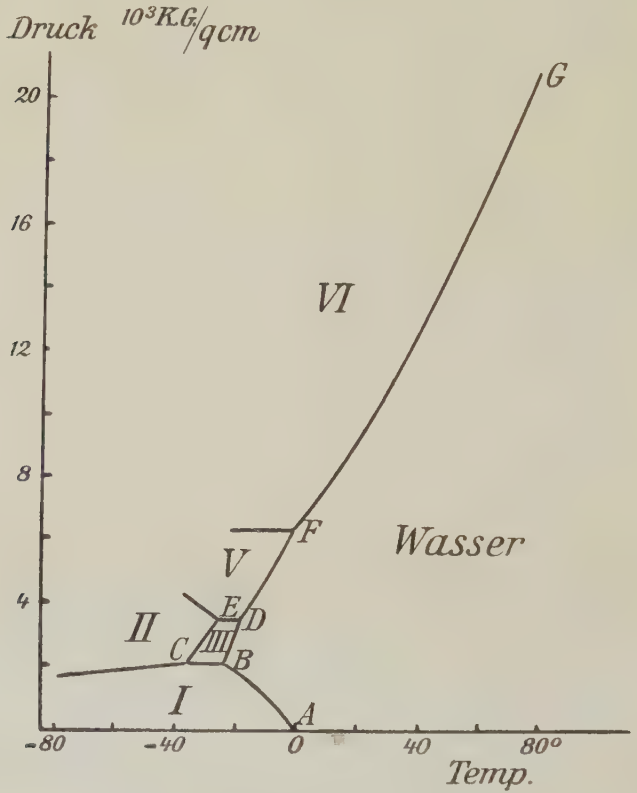


Fig. 22. Zustandsdiagramm Eis-Wasser.

einer Modifikation durch Druckerhöhung verschwinden kann, besteht auch umgekehrt die Möglichkeit, daß eine instabile Phase bei höheren Drucken stabil wird. Die Monotropie geht alsdann durch Druckerhöhung in Enantiotropie über. Schematisch läßt sich diese Erscheinung durch Fig. 23 (nach H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterog. Gleichgew. I, S. 187) darstellen. Oberhalb D ist ein Feld für die

[1]) Für die Bezeichnungen der polymorphen Formen s. S. 49.
[2]) G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **37**, 1903, 448.

Form II im Diagramm vorhanden und ED, als Grenze zwischen den Feldern für I und II, stellt eine Umwandlungskurve dar[1]). Die Verlängerung DA liegt jedoch im Stabilitätsfelde der Schmelze und kann daher keinen Gleichgewichten entsprechen (Monotropie). Auch die Schmelzkurve BD der Phase II ist instabil, während die Verlängerung DF für das Gleichgewicht fest II + Schmelze gilt.

Ein der Fig. 23 entsprechendes Beispiel liegt im System CO_2 vor[2]). Der Tripelpunkt C liegt hier bei $t = -56{,}4^\circ$ und $p = 5{,}11$ Atm. Durch G. TAMMANN wurde eine zu der gewöhnlichen Modifikation (I) des festen CO_2 im Verhältnis der Monotropie stehende Form (II) entdeckt. Der Tripelpunkt D liegt bei $-7{,}5^\circ$ und 2800 Atm. Von D ab besitzt die Modifikation II ein Stabilitätsgebiet, und es ist Enantiotropie zur Form I eingetreten. Die Umwandlungskurve DE wurde bis E entsprechend $t = +10^\circ$ und $p = 3760$ Atm. bestimmt, neigt somit bei wachsendem Druck im Diagramm nach rechts über. Dieses Verhalten des CO_2 dürfte auf anderen Planeten unseres Sonnensystems eine besonders petrographisch-dynamisch wichtige Rolle spielen, wie dasjenige des Wassers auf dem unsrigen. Eine sprengende Wirkung wäre dort aber z. B. bei Erwärmung von CO_2 I unter einem Druck von mehr als 2800 Atm. durch die Volumenzunahme bei der Umwandlung von I in II zu beobachten.

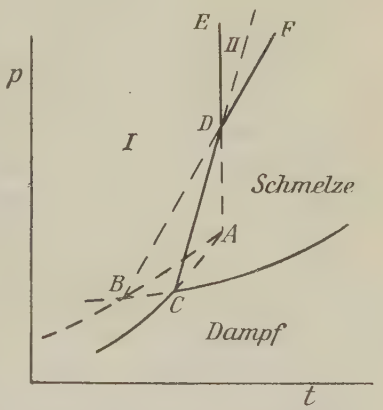


Fig. 23. Übergang von Monotropie in Enantiotropie durch Druckerhöhung.

IV. Die genetische Bedeutung der Schmelzpunkte und Umwandlungen der Mineralien der Eruptivgesteine.

Das Magma ist immer eine Lösung mehrerer Komponenten ineinander, und daher kristallisieren die Mineralien aus ihm nicht bei derjenigen Temperatur aus, die ihnen im reinen Zustande als Erstarrungspunkt zukommt. Über die Änderung des Erstarrungspunktes bei den gemischten Schmelzen wird in späteren Abschnitten die Rede sein. Vorgreifend können wir aber schon feststellen, daß im allgemeinen eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes als Folge des Vorhandenseins fremder Komponenten im Schmelzfluß auftritt. Der Schmelzpunkt eines reinen Minerals gibt uns also nur eine Maximaltemperatur für die Bildung dieses Minerals aus dem Magma an. Von diesem

[1]) Nach A. SMITS (Zeitschr. f. phys. Ch. **89**, 1915, 268) kann die Linie DE im instabilen Gebiete in einem Punkte enden, der die Grenze der Existenzmöglichkeit von II und I angibt.

[2]) G. TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Ch. **80**, 1912, 737; TERWEN, ebenda **91**, 1916, 463. S. a. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterog. Gleichgew. I, S. 188.

Gesichtspunkte aus sind die exakten Bestimmungen der Mineralschmelzpunkte für das „geologische Thermometer" wichtig. Unter der letzteren von VAN'T HOFF herrührenden Bezeichnung versteht man die Ermittelung der Temperatur geologischer Vorgänge aus dem Verhalten der Mineralien bei Temperaturerhöhung. Die bisher bestimmten Mineralschmelzpunkte sind sicher viel höher als die Temperatur bei der natürlichen Bildung (häufig oberhalb 1500°).

Der Befund von DAY und ALLEN[1]), daß Mikroklin und Orthoklas schon unterhalb 1200° kristallisieren, weist darauf hin, daß wir die Temperatur saurer granitischer und syenitischer (liparitischer und trachytischer) Magmen beim Anfang der reichlichen Kristallbildung noch unterhalb von etwa 1200° anzusetzen haben.

Wichtiger für das geologische Thermometer als die Schmelzpunkte sind die Umwandlungspunkte, und zwar sowohl die Gleichgewichtstemperaturen bei der Enantiotropie wie die Temperaturen merklicher Umwandlung im Falle der Monotropie. Betrachten wir zunächst die letzteren. Allgemein kann man sagen, daß die höchste Temperatur, bei der sich eine instabile Form in der Natur bilden oder bei einer nachträglichen Erhitzung erhalten kann, diejenige ist, bei der sie durch bloße Erwärmung mit merklicher Geschwindigkeit in eine stabilere Modifikation übergeht.

So kann Aragonit niemals oberhalb ca. 410° erhitzt gewesen sein (natürlich abgesehen von nachträglichen Aragonitneubildungen), weil bei dieser Temperatur der Aragonit monotrop in Kalkspat umschlägt[2]). Enstatit, $MgO \cdot SiO_2$, im Gestein bedingt eine Maximaltemperatnr der Bildung bezw. der nachträglichen Erhitzung von 1260°—1290° (monotrope Umwandlung zu Klinoenstatit[3])), Andalusit und Disthen eine Maximaltemperatur von ca. 1300° (monotrope Umwandlung zu Sillimanit[4])), Markasit eine solche von ca. 450° (monotrope Umwandlung zu Pyrit[5])) usw. Fremde Schmelzen erniedrigen diese Temperaturmaxima oft erheblich. Andererseits darf man nicht aus dem Auge verlieren, daß die Angaben für chemisch reine Stoffe gelten, und daß isomorphe Beimischungen die monotrope Umwandlungstemperatur beeinflussen können.

Schließlich wäre eine Änderung der monotropen Umwandlungstemperatur mit dem Druck a priori wahrscheinlich, und zwar eine Erniedrigung für den Fall, daß die bei Temperaturerhöhung entstehende Modifikation die größere Dichte besitzt.

Nach den Versuchen von JOHNSTON und ADAMS[6]) wird jedoch die Umwandlungstemperatur des Markasits (D = 4,9) in Pyrit (D = 5,0) auch durch einen Druck von 15000 Atm. nicht merklich beeinflußt, und ebensowenig gelang es, Kalkspat (D = 2,71) durch einen solchen Druck in Aragonit (D = 2,93) überzuführen.

[1]) A. L. DAY und E. T. ALLEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **54**, 1905, 1; Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 8.

[2]) Vgl. O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **14**, 1901, 252; s. a. H. E. MERWIN, J. JOHNSTON und E. D. WILLIAMSON, Amer. Journ. of Sc. [4] **43**, 1916, 473—512.

[3]) ALLEN, WRIGHT und CLEMENT, Amer. Journ. of Sc. [4] **22**, 1906, 403.

[4]) W. WERNADSKY, Bull. soc. franç. de Min. **12**, 1889, 447; **13**, 1890, 256.

[5]) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW und J. JOHNSTON, Zeitschr. f. anorg. Ch. **76**, 1912, 221.

[6]) J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 314.

Die Entscheidung, ob ein Mineral eine nachträgliche Umwandlung erfahren hat oder nicht, gelingt besonders dann, wenn eine Paramorphose vorliegt, also eine Kristallgestalt, die mit den sonstigen insbesondere den physikalischen Eigenschaften nicht übereinstimmt, sondern einer anderen Modifikation desselben chemischen Körpers angehört. Allerdings ist dieses Kriterium häufig mit Unrecht angewendet worden. Es kommt oft vor, daß ein infolge von Zwillingsbildung mimetisch gestaltetes Mineral bei Temperaturerhöhung in seinen physikalischen (besonders optischen) Eigenschaften der geometrischen Gestalt entspricht (z. B. Leucit, pseudoregulär $\leftarrow\ \rightarrow$ regulären α-Leucit bei ca. 700°, γ-Tridymit, pseudohexagonal $\leftarrow\ \rightarrow$ hexagonalen β-Tridymit bei 120°, β-Christobalit, pseudoregulär $\leftarrow\ \rightarrow$ α-Christobalit, regulär, bei ca. 225°). Man hat den unrichtigen Schluß alsdann gezogen, daß die mimetische Ausbildung erst infolge der Umwandlung entstanden sei, und das Mineral daher oberhalb der Umwandlungstemperatur gebildet sein müsse[1]).

Das Vorkommen von SiO_2 „ayant tout à fait l'aspect de la Tridymite" als sekundäre Bildung in den Leitungen der Thermen von Plombières (Temperatur höchstens 73°[2])), weiterhin dasjenige des ausgezeichnet pseudoregulären Boracits in den deutschen Kalisalzlagerstätten, wo er höchstwahrscheinlich unterhalb seiner Umwandlungstemperatur zur optisch isotropen, regulären Modifikation (265°) entstanden ist, beweist, daß der oben genannte Schluß unstatthaft ist[3]). Auch der durch Zwillingsbildung pseudohexagonale Witherit, der erst oberhalb 811° wirklich hexagonal wird[4]), ist als Gangmineral sicherlich unter 811° auskristallisiert und kann daher nicht als eine Paramorphose gelten. Offenbar sind vielmehr schon die primären Bildungen von Tridymit, Boracit und Witherit durch Zwillungsbildung mimetisch.

Als Paramorphose von β nach α kann nur eine solche geometrische Form gelten, die dem ursprünglichen, nachträglich umgewandelten Mineral α angehört und bei primärer Bildung von β niemals beobachtet wird. Allerdings geht gerade aus der letzteren Bedingung hervor, daß bei Schlüssen auf Umwandlungsvorgänge aus dem Vorkommen von vermeintlichen Paramorphosen Vorsicht geboten ist.

Scharfe Fixpunkte des Geologischen Thermometers sind durch die Gleichgewichtstemperaturen schnell verlaufender umkehrbarer Umwandlungen gegeben. Sie haben gegenüber den Schmelzpunkten den Vorzug, daß sie durch weitere Komponenten des Systems, auch in den komplizierten Fällen, wie sie z. B. im Magma vorliegen, nicht beeinflußt werden, solange die anderen Komponenten in dem sich umwandelnden Mineral nicht in fester Lösung aufgenommen werden. In dieser Hinsicht hat sich die Umwandlung des Quarzes $\beta \leftarrow\ \rightarrow \alpha$ bei 575° als besonders wichtig erwiesen.

[1]) So in bezug auf Tridymit und Christobalit E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Ch. **71**, 1911, 53.

[2]) A. Daubrée, Bull. Soc. Géol. de France, **4**, 1876, 523.

[3]) Vgl. R. Brauns, Centralbl. f. Min. **1921**, 228f.

[4]) H. E. Boeke, Mitteil. d. Naturforsch. Gesellsch. zu Halle a. S. **3**, 1913, 13.

O. Mügge[1]) fand mehrere Kriterien, welche den Nachweis ermöglichen, ob ein Quarzvorkommen ober- oder unterhalb der Umwandlungstemperatur gebildet wurde, und ob das Vorkommen diese Temperatur jemals passierte oder nicht.

1. Bei der Umwandlung findet eine deutliche Volumenänderung statt, die innere Spannungen oder feine, oft nur latente Sprünge im Quarzkristall verursacht. Bei der Anätzung einer Platte mit Flußsäure werden diese Sprünge deutlich und bringen die Platte zum Zerfallen.
2. Quarzkristalle mit deutlich tetartoëdrischer Form sind ursprüngliche β-Quarzbildungen.
3. Die Abnahme der Symmetrie bei der Umwandlung von α-Quarz in β-Quarz ruft Zwillingsbildung hervor. Die Zwillingsgrenzen sind unregelmäßig und ohne Beziehung zur Umgrenzung des Kristalls.
4. Zwillinge von Links- und Rechts-Quarz mit regelmäßiger Begrenzung der beiden Individuen kommen besonders bei ursprünglichen β-Quarz-Bildungen vor; in pyrogenen Gesteinen fehlen sie oder sind höchst selten.

Mügge gibt neuerdings folgenden übersichtlichen Schlüssel zur Bestimmung der Entstehungstemperatur des Quarzes:

I. Ohne Zwillingsteile: $t < 575^\circ$.

II. Mit Zwillingsteilen:

a) mit Trapez- oder Parallelogrammflächen;

α) Verteilung und Verlauf der Trapez- usw.-Flächen konform den Zwillingsgrenzen: $t < 575^\circ$.

β) Verteilung und Verlauf nicht konform: $t < 575^\circ$ (bisher nicht beobachtet).

b) ohne Trapezflächen;

α) Endflächen regelmäßige Kombination von positivem und negativem Rhomboeder.

1. Grenzen regelmäßig, ihr Verlauf mit der Formentwicklung zusammenhängend: $t < 575^\circ$.
2. Grenzen sehr unregelmäßig: sehr wahrscheinlich $t < 575^\circ$.

β) Endflächen hexagonale Pyramide oder unregelmäßig in der Größe;

1. Grenzen unregelmäßig: $t \gtrless 575^\circ$.
2. Grenzen regelmäßig: wahrscheinlich $t < 575^\circ$.

F. E. Wright und E. S. Larsen[2]) prüften nach diesen Kriterien 44 Vorkommnisse von Quarz aus Graniten und Porphyren, von Pegmatitquarz und Gang- oder Drusenquarz. Es stellte sich heraus, daß der Quarz aus Gängen und Drusen als β-Quarz unterhalb 575° gebildet ist, derjenige aus Granit und Porphyr als α-Quarz oberhalb 575°. Von besonderem Interesse war das Ergebnis bei den Pegmatitquarzen. Hier wurde gefunden, daß der Quarz aus Granitpegmatit und Schriftgranit in der α-Form, dagegen derjenige aus den jüngsten Pegmatitadern (also den letzten Verfestigungsprodukten des Pegmatits) und aus größeren Quarzmassen unterhalb 575° auskristallisiert war. Die Temperaur von 575° stellt also die ungefähre Temperatur der pegmatitischen Magmenerstarrung dar.

Das sichere Ergebnis beim Quarz hängt besonders mit seiner Reinheit zusammen. Durch isomorphe Beimischung wird die Umwandlungstemperatur von Mineralien geändert (z. B. die Gleichgewichtstemperatur zwischen Wollastonit und Pseudowollastonit von 1200° auf ca. 1300° durch einen Gehalt von ca. 6% $MgO \cdot SiO_2$

[1]) O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. Festbd. 1907, 181; Centr.-Bl. f. Min. **1921**, 609—615, 641—648.

[2]) F. E. Wright und E. S. Larsen, Amer. Journ. of Sc. [4] **27**, 1909, 421; Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 338; s. a. A. Fersmann, Bull. Acad. Sc. St. Pétersb. **1913**, 1001.

im Wollastonit, vgl. Abschn. B, 2). In solchen Fällen muß also die Verwendung von Mineralumwandlungspunkten als Fixpunkten des Geologischen Thermometers mit großer Vorsicht geschehen[1]).

Betrachtet man den Zusammenhang der geothermischen Tiefenstufe mit dem ins Erdinnere zuwachsenden Drucke (der „geobaren" Tiefenstufe), so kommt man bei bestimmten p-t-Bedingungen im Erdinnern zu einer Maximaltiefenlage, in der eine β-Modifikation noch existieren kann. So berechnet A. JOHNSEN (Sitzgs.-Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. math.-phys. Kl. **1920**, 321ff.), daß bei einer Tiefe von 21,1 km (entsprechend $t = 639°$ und $p = 5272$ Atm.) der β-Quarz aufhört, existenzfähig zu sein.

V. Die kalorischen Eigenschaften der Mineralien

Die kalorischen Eigenschaften (d. h. solche, welche sich nicht auf die Temperaturgrade, sondern auf Wärmemengen beziehen) der Mineralien sind besonders durch ihre Beziehungen zu anderen Eigenschaften (Möglichkeit chemischer Reaktionen oder „Affinität", Druckeinfluß beim Schmelzen und den Umwandlungserscheinungen, Schmelzpunktserniedrigung durch andere Komponenten usw.) wichtig. Für magmatische Mineralien kommen hauptsächlich in Betracht: Die Bildungswärme aus den Elementen bezw. den Oxyden, die Schmelzwärme, die Umwandlungswärme, die spezifische Wärme. Daten über Lösungswärmen bei der Auflösung in silikatischen Schmelzflüssen wären auch besonders wertvoll, aber es besteht zurzeit wenig Aussicht, derartige Bestimmungen bei hohen Temperaturen mit einiger Genauigkeit auszuführen.

1. Bildungswärme und Reaktionswärme.

Unter Bildungswärme versteht man die Anzahl Kalorieen[2]), die frei werden, wenn die molekulare Menge einer Verbindung aus den Elementen entsteht. Diese Wärmemenge (auch Wärmetönung des Bildungsprozesses genannt) entspricht der Energiedifferenz von Verbindung und Elementen, wenn es sich um „kondensierte Systeme" (ohne Dampfphase) handelt, und die Arbeit des äußeren Druckes bei einer Volumenänderung mithin vernachlässigt werden kann. Sind gasförmige Stoffe mit im Spiel, so ist bei der Definition der Wärmetönung Volumenkonstanz vorausgesetzt.

Die thermochemische Gleichung einer Verbindung wird folgendermaßen geschrieben:

$$2\,Mg + Si + 4\,O = Mg_2SiO_4 + x\ cal.$$

[1]) Eine ausführliche Übersicht über den hier besprochenen Gegenstand findet sich bei J. KOENIGSBERGER, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 101.

[2]) Eine Kalorie (cal) ist diejenige Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Wasser von 15° auf 16° zu erwärmen. Die „große Kalorie" (kcal) ist gleich 1000 cal (die Bezeichnungen cal und kcal s. nach den Bestimmungen des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 1914, 2117).

Die letztere Größe entspricht der bei der Reaktion freiwerdenden Wärmemenge. In welcher Weise die Verbindung zustande kommt, ob man sich z. B. das Mg_2SiO_4 als $2\,MgO + SiO_2$ oder als $MgO + MgSiO_3$ gebildet denkt, ist nach dem Gesetz von HESS (1840), einem speziellen Fall des später gefundenen thermodynamischen Satzes von der Erhaltung der Energie, gleichgültig. Nur muß das Anfangsstadium, z. B. der Aggregatzustand der Ausgangselemente, und das Endergebnis, z. B. ob es kristallin oder glasig ausgebildet ist, genau definiert sein; außerdem ändert sich auch die Bildungswärme mit der Temperatur, und deren Angabe ist daher unerläßlich.

Kennt man die Bildungswärmen der verschiedenen in die Reaktion eintretenden Verbindungen, so ist auch die Reaktionswärme bekannt. Betrachten wir z. B. die Gleichung

$$\underset{\text{Anorthit}}{CaAl_2Si_2O_8} + 2\,\underset{\text{Wollastonit}}{CaSiO_3} \rightarrow \underset{\text{Grossular}}{Ca_3Al_2Si_3O_{12}} + \underset{\text{Quarz}}{SiO_2},$$

so können wir die Elemente zunächst als Anorthit + 2 Wollastonit zusammengefügt und dann die Reaktion von links nach rechts vollzogen denken, oder wir denken uns die Elemente gleich zu Quarz + Grossular verbunden. In beiden Fällen ist die freiwerdende Wärme dieselbe; also es ist die Reaktionswärme gleich der Summe der Bildungswärmen der reagierenden Moleküle (wobei die verschwindenden Glieder negativ genommen werden müssen).

Wird bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen Wärme frei (positive Bildungswärme), so heißt die Verbindung exotherm; ist die Bildungswärme dagegen negativ, so wird die Verbindung endotherm genannt.

Die Mineralien lassen sich in den meisten Fällen „oxydisch" auffassen, d. h. aufgebaut aus basischen und sauren Oxyden, z. B. $CaAl_2Si_2O_8$ als $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Für die Berechnung der Reaktionswärme genügt es daher, die Bildungswärmen aus den entsprechenden Oxyden für die an der Reaktion beteiligten Verbindungen zu kennen.

Bestimmungen von Bildungs- und Reaktionswärmen wurden vor mehreren Jahrzehnten in großer Zahl ausgeführt (vor allem von J. THOMSEN, M. BERTHELOT), bei den gesteinsbildenden Mineralien sind unsere Kenntnisse in dieser Beziehung jedoch noch recht spärlich, obgleich es sich hier um fundamentale Konstanten handelt. Wünscht man z. B. die Kristallisationswärme eines glasig erstarrten Silikates zu ermitteln, so kann man gleiche Mengen des kristallisierten und des glasigen Materiales in Flußsäure unter denselben Bedingungen der Konzentration und der Temperatur auflösen[1]). Die Differenz der

[1]) Über die Vorrichtungen zu diesem Zwecke s. besonders R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 74f.

Lösungswärmen ergibt die gesuchte Kristallisationswärme. Bestimmt man jetzt weiterhin die spezifische Wärme des kristallisierten und des glasigen Materiales (s. unten), so kann daraus die Kristallisationswärme auch beim Schmelzpunkt einfach berechnet werden. Eine unmittelbare exakte Ermittlung der Schmelz- bezw. Kristallisationswärme von Silikaten war bis jetzt völlig aussichtslos. Aus diesem Beispiel dürfte aber die Bedeutung thermochemischer Bestimmungen, zusammmen mit der Anwendung des Hesssschen Gesetzes, für petrogenetische Fragen klar hervortreten.

Thermochemische Messungen an Silikaten sind von H. le Chatelier[1]), G. Tammann[2]), H. O. Hofman und C. J. Wen[3]), D. Tschernobajeff und S. Wologdine[4]), O. Mulert[5]) u. a. ausgeführt worden. Der letztere hat die meisten der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse zusammengestellt. Die angewandten Methoden sind wesentlich verschieden: Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe mit einer bekannten Menge Kohlenstoff als Einleiter der Reaktion (le Chatelier), Erhitzung in der Bombe mit einem elektrischen Strom von bekannter Stärke und Zeitdauer (Hofman und Wen), Auflösung in 40%iger Flußsäure im Kalorimeter (Tammann, Mulert). Die Auflösungsmethode scheint wohl die genaueste zu sein und soll etwas näher erläutert werden. Die Wärmetönung Q wird in der bekannten Weise durch den Temperaturgang der Kalorimeterflüssigkeit gemessen: $Q = \triangle t \cdot (g.s + w)$, wenn $\triangle t$ die Temperatursteigerung, g das Gewicht der Flußsäure, s ihre spezifische Wärme und w den Wasserwert des Kalorimeters darstellt. Nur wenn die Auflösung innerhalb ca. 20 Minuten beendet war, konnten zuverlässige Daten erhalten werden. Die Bildungswärme B wird gefunden als Lösungswärme der Metalloxyde (M) + Lösungswärme des Kieseldioxydes (Si) — Lösungswärme des Silikates (S). Man kann sich nämlich die schließliche Lösung in zwei Weisen gebildet denken: 1. die Oxyde treten zum Silikat zusammen; letzteres wird aufgelöst; 2. die Oxyde werden einzeln aufgelöst. Die Wärmetönung ist in beiden Fällen die gleiche, nämlich

$$B + S = M + Si, \text{ oder } B = M + Si - S.$$

Die von Mulert angegebenen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Bildungswärmen beziehen sich auf Metalloxyde und amorphes Kieseldioxyd als Ausgangsmaterial. Namentlich die Lösungswärme des Aluminiumoxyds in Flußsäure ließ sich nur annähernd bestimmen, weshalb die Werte für die Aluminiumsilikate ebenfalls nur angenäherte sind, — aber auch die übrigen Zahlen können leicht Fehler von mehreren Prozenten enthalten. Dadurch, daß die Bildungswärme als Differenz zweier Lösungswärmen gefunden wird, häufen sich die Fehler im Endresultat an, und dasselbe gilt in erhöhtem Maße von der Kristallisationswärme als Differenz der Lösungswärmen des kristallisierten und amorphen Materials, weil die Kristallisationswärme meist erheblich geringer als jene Lösungswärmen ist. Trotzdem stellen diese Messungen in methodischer Hinsicht eine wesentliche Bereicherung unserer synthetisch petrologischen Kenntnisse dar.

[1]) H. le Chatelier, Compt. rend. **120**, 1895, 624.

[2]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903, 55.

[3]) H. O. Hofman und C. J. Wen, Zentr.-Bl. f. Chem. u. Anal. hydraul. Zemente, **1**, 1910, 119.

[4]) D. Tschernobajeff und S. Wologdine, Compt. rend. **154**, 206; z. T. Korrektur der älteren Messungen von D. Tschernobajeff.

[5]) O. Mulert, Zeitschr. f. anorg. Ch. **75**, 1912, 198.

Bildungswärmen aus Metalloxyden und amorphem Siliciumdioxyd und Kristallisationswärmen bei 17—18°, nach O. MULERT.

Mineral	Angenommene chemische Zusammensetzung	Bildungswärme pro Mol. in kcal	Bildungswärme pro g in kcal	Kristallisationswärme pro Mol. in kcal	Kristallisationswärme pro g in kcal
Quarz	SiO_2	—	—	2,21[1]	37
Natriumsilikat	Na_2SiO_3	+ 97,85	+ 0,800	—	—
Calciummetasilikat	$CaSiO_3$	+ 15,2	+ 0,129	—	—
Eisenmetasilikat	$FeSiO_3$	+ 10,0	+ 0,0757	—	—
Manganmetasilikat	$MnSiO_3$	+ 5,4	+ 0,0411	8,52	64,9
Zinkorthosilikat	Zn_2SiO_4	— 23,74	— 0,016	9,04	40,5
Zinkmetasilikat	$ZnSiO_3$	+ 2,49	+ 0,0175	—	—
Diopsid	$CaSiO_3 \cdot MgSiO_3$	—	—	20,18	93
Leucit	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$	+ 101,6	+ 0,257	11,38	26
Mikroklin	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$	+ 104,2	+ 0,187	46,33	83
Adular	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$	+ 131,2	+ 0,235	55,72	99,8
Eläolith	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	—	—	—	73
Analcim	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	+ 85,22	+ 0,215	—	—
Natrolith	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$	+ 95,76	+ 0,277	—	—
Heulandit	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$	+ 59,44	+ 0,114	—	—

Zur Beurteilung der Größenordnung der Kristallisationswärmen in der 6. Spalte sei erwähnt, daß die Kristallisationswärme des Wassers bei 0° 79,63 cal_{15} beträgt[2]).

Die Bildungs- und daher auch die Kristallisationswärme von $MgSiO_3$ und Mg_2SiO_4 ließ sich wegen der sehr langsamen Auflösung in 20%iger Flußsäure nicht ermitteln.

Sehr auffällig ist der erhebliche Unterschied in den Bildungswärmen von Adular und Mikroklin. Weil jedoch die natürlichen Mineralien ohne chemische Analyse und ohne Berücksichtigung des Fundortes benutzt wurden, bedarf dieser Befund noch der Bestätigung. Auch bei den übrigen nicht analysierten Mineralien dürfte die angenommene chemische Formel von der wirklichen Zusammensetzung des Versuchskörpers oft erheblich abweichen.

Die Bildungswärmen der Oxyde, welche petrogenetisch in Frage kommen, finden sich in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN zusammengestellt. Die Bestimmungen verschiedener Forscher weichen jedoch oft bis 10% voneinander ab, so daß eine erneute systematische und möglichst sorgfältige Messung dieser wichtigen Größen sehr erwünscht wäre. Neuerdings bestimmte H. v. WARTENBERG[3]) die Bildungswärme des Siliciumdioxyds durch Verbrennung von amorphem Silicium in der BERTHELOTschen Bombe in komprimiertem Sauerstoff: Si am. + O_2 = SiO_2 am. + 195 kcal ± 2% für 1 Atom Si (28,3 g).

Die Bildungswärme vieler Sulfide sowie des Kieselsäurehydrates ist von W. G. MIXTER[4]), dem wir ausgedehnte kalorische Messungen verdanken, festgestellt worden.

[1]) R. WIETZEL (Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 75) findet neuerdings dafür 2,33 cal/Mol.

[2]) H. C. DICKENSON, D. R. HARPER und N. S. OSBORNE, Journ. Franklin Instit. **176**, 1913, 453.

[3]) H. v. WARTENBERG, NERNST-Festschrift, Halle a. S., 1912, 459.

[4]) W. G. MIXTER, Amer. Journ. of Sc. [4] **36**, 1913, 55; **42**, 1916, 125; Zeitschr. f. anorg. Ch. **83**, 1913, 97; **92**, 1915, 385.

2. Spezifische Wärme

Die Kenntnis der spezifischen Wärme von Mineralien und Oxyden ist nicht nur an sich, sondern auch aus dem Grunde wichtig, weil dadurch Bildungswärmen, Reaktionswärmen und Kristallisations-(Schmelz-)Wärmen bei einer beliebigen Temperatur genau berechnet werden können, und zwar aus den Messungen von Wärmetönungen der Prozesse, die bei einer bequem zugänglichen Temperatur, z. B. derjenigen des Zimmers, stattfinden (vergl. S. 73). Wiederum an Hand des HESSschen Gesetzes können wir einmal die Reaktion bei einer Temperatur t_1 vor sich gehend denken und dann auf t_2 erwärmen, das andere Mal erst von t_1 auf t_2 erwärmen und dann die Reaktion sich vollziehen lassen. Die zugeführte Wärme ist in beiden Fällen die gleiche.

Nennen wir C_v die Molekularwärme (Molekulargewicht mal spezifischer Wärme) der Verbindung, C_o, C_o', C_o'' usf. die Molekular- bezw. Atomwärmen der diese Verbindung aufbauenden Oxyde oder Elemente, so ist die Bildungswärme Q bei der Temperatur t_2 durch die nachfolgende Beziehung gegeben:

$$-Q_{t_1} + (t_2 - t_1)\, C_v = (t_2 - t_1)\, \Sigma C_o - Q_{t_2} \text{ oder } dQ/dt = \Sigma nC, \quad (1)$$

wo n die Molekülzahl jedes der reagierenden Stoffe bedeutet, und C für die verschwindenden Stoffe (die Oxyde) positiv, für den neugebildeten Stoff (die Verbindung) negativ zu nehmen ist.

Weil die spezifische Wärme sich mit der Temperatur ändert, muß für die obige Formel die mittlere spezifische Wärme zwischen t_2 und t_1 (Wärme in cal um 1 g des Stoffes von t^0_1 auf t^0_2 zu bringen, dividiert durch $t_2 - t_1$) benutzt werden. Für den zweiten Ausdruck gilt die wahre spezifische Wärme (s. S. 78) bei der Temperatur t.

Die obigen Gleichungen besagen: Die Bildungswärme ändert sich pro Grad um die Differenz der Molekularwärmen der Oxyde und der Verbindung. Auf S. 79 werden wir sehen, daß C_v nahezu gleich ΣC_o ist, d. h. daß C_v eine additive Eigenschaft darstellt. Folglich ändert sich die Bildungswärme auch nur wenig mit der Temperatur. Dasselbe gilt dann auch für die Reaktionswärmen.

Wir können die obige Überlegung anwenden, um die Schmelzwärme Q eines silikatischen Minerales aus der Kristallisationswärme bei gewöhnlicher Temperatur und den spezifischen Wärmen der Kristallphase und des Glases derselben Zusammensetzung zu bestimmen. Die Kristallisationswärme bei gewöhnlicher Temperatur geht aus der Differenz zweier Lösungswärmen hervor. Nach Analogie mit der Formel (1) wird die Formel für die Schmelzwärme Q gefunden, indem man einmal die Glasphase bis zum Schmelzpunkte t_s erhitzt, das andere Mal bei gewöhnlicher Temperatur t_1 die

Entglasung vornimmt (Kristallisationswärme K), dann die Kristallphase bis zum Schmelzpunkt erhitzt und die Schmelzung herbeiführt:

$c_{gl}(t_s - t_1) = -K + c_{kr}(t_s - t_1) + Q$, oder $Q = K + (c_{gl} - c_{kr})(t_s - t_1)$.

Die spezifischen Wärmen (für 1 kg Substanz) sind durch c bezeichnet; Q und K beziehen sich somit auch auf 1 g.

Die spezifischen Wärmen der Kristalle sind nach den bisherigen Erfahrungen gewöhnlich etwas kleiner als diejenigen der Gläser derselben Zusammensetzung. Manche Gläser zeigen bei höheren Temperaturen entschieden ansteigende Werte der spezifischen Wärme. Auch die Kristallisationswärme muß sich demzufolge mit der Temperatur merklich ändern. Ein Beispiel findet sich S. 79. Im übrigen ist bei der Anwendung obiger Formeln immer auf das Vorzeichen der Wärmemengen genau zu achten. Völlige Einheitlichkeit ist hier nicht zu erzielen, weil die Schmelzwärme (die dem Stoff zugeführte Wärmemenge) immer positiv genommen wird, während die Reaktions- und Bildungswärme für exotherme Prozesse, bei denen der Stoff Wärme nach außen abgibt, als positiv gilt. Am besten führt eine jedesmalige Anwendung des Hess'schen Gesetzes, wobei man die Reaktion auf zwei verschiedenen Wegen verlaufen läßt, zum Ziele.

Was hier für die Schmelzwärme auseinandergesetzt wurde, gilt in genau der gleichen Weise für Umwandlungswärmen. Nach der Regel von Richarz sollte die Modifikation mit größerem spezifischen Volumen auch größere spezifische Wärme zeigen.

Eine Abweichung davon zeigt der instabile Amphibol $MgO \cdot SiO_2$, der eine um 1% geringere spezifische Wärme als der stabile Pyroxen $MgO \cdot SiO_2$ besitzt. α-Wollastonit hat eine geringere spezifische Wärme als die β-Form. Über die spezifische Wärme der Modifikationen des Siliciumdioxydes s. Abschn. B, 2. Bei träge verlaufenden Umwandlungsreaktionen bemerkt man keine merkliche Änderung der spezifischen Wärme in der Nähe des Umwandlungspunktes, trotzdem die Modifikationen darin sich um mehrere % unterscheiden können, wohl aber eine solche bei rasch verlaufendem Modifikationswechsel.

Weitere Ausnahmen s. bei Kieselglas und Christobalit (Abschn. B, 2).

Messungen der spezifischen Wärme von Mineralien zwischen etwa 100° und 15° liegen in großer Zahl vor. Eine Zusammenstellung des vorhandenen Materiales wurde von K. Schulz[1]) gegeben. Diese Daten reichen zur Bestimmung der Schmelzwärmen nicht aus. Neuerdings hat W. P. White[2]) die exakte Messung der spezifischen Wärmen nach der Regnaultschen Mischungsmethode bis zu hohen Temperaturen in Angriff genommen. Besonders wurden Vorrichtungen ersonnen, um die sorgfältig

[1]) K. Schulz, Fortschr. d. Min. **2**, 1912, 259; **3**, 1913, 273.

[2]) W. P. White, Amer. Journ. of Sc. [4] **28**, 1909, 334; über die Apparatur s. Phys. Rev. **31**, 1910, 670; Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1914, 2313. Eine ausführliche zweite Hauptveröffentlichung s. Amer. Journ. of Sc. [4] **47**, 1919, 1—59.

auf eine konstante Temperatur erhitzte Substanz ohne Wärmeverluste automatisch aus dem elektrischen Ofen in das Wasserkalorimeter zu bringen. Eine ebenfalls sehr vollkommen arbeitende Vorrichtung kombiniert mit dem Kupfer-Kalorimeter nach NERNST-LINDEMANN hat R. WIETZEL beschrieben[1]).

Mittlere spezifische Wärmen von 0° ab
(nach W. P. WHITE)

Die Temperaturangaben bezeichnen die obere Temperatur

	100°	300°	500°	600°	700°	800°	900°	1100°	1160°	1300°	1400°
Platin[2]) . . .	—	—	0,03352	—	0,03426	—	0,03515	0,03576	—	0,03644	—
Wollastonit .	0,1833	—	0,2169	—	0,2274	—	0,2344	0,2402	0,2416	—	—
Pseudo-wollastonit	0,1843	0,2045	0,2170	—	0,2259	—	0,2324	0,2379	0,2394	0,2426	0,2448
Wollastonit-Glas	0,1853	0,2078	0,2209	—	0,2355	—	—	—	—	—	—
Orthoklas . .	—	—	0,2247	—	—	0,2402	—	0,2509	—	—	—
Mikroklin . .	0,1871	0,2108	(0,2261)	—	0,2371	—	0,2451	(0,2511)	—	—	—
Orthoklas-Glas	—	—	0,2298	—	—	0,2469	—	0,2590	—	—	—
Mikroklin-Glas	0,1919	0,2163	0,2321	—	0,2431	—	0,2515	0,2599	—	—	—
Albit	0,1948	0,2205	0,2363	—	0,2474	—	0,2561	0,2630	—	—	—
Albit-Glas . .	0,1977	0,2239	0,2410	—	—	—	0,2640	—	—	—	—
Andesin, Ab_1An_1 . .	0,1925	—	0,2331	—	0,2441	—	0,2525	—	—	—	—
Andesin-Glas	0,1934	0,2211	—	—	0,2484	—	0,2614	—	—	—	—
Anorthit . . .	0,1901	0,2143	0,2297	—	0,2399	—	0,2481	0,2551	—	0,2629	0,2674
Anorthit-Glas	0,1883	0,2152	0,2305	—	0,2405	—	—	—	—	—	—
Quarz[3]) . . .	0,1869	0,2168	0,2380	0,2519	0,2543	—	0,2596	0,2641	—	—	—
Christobalit .	0,1883	0,2334	0,2426	—	0,2509	—	0,2569	0,2625	—	0,2662	0,2680
SiO_2-Glas[4]) .	0,1846	0,2125	0,2303	—	0,2423	—	0,2512	—	—	—	—
Diopsid . . .	0,1924	0,2164	0,2314	—	0,2421	—	0,2500	0,2563	—	0,2599	0,2604
Diopsid-Glas.	0,1939	0,2190	0,2333	—	0,2439	—	—	—	—	—	—
Amphibol $MgSiO_3$ . .	0,2033	0,2298	0,2461	—	0,2576	—	0,2661	0,2731	—	—	—
Pyroxen $MgSiO_3$ . .	0,2039	0,2310	0,2484	—	—	—	—	—	—	—	—
$MgSiO_3$-Glas	0,2040	0,2302	0,2475	—	0,2599	—	—	—	—	—	—

[1]) R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 76 ff.

[2]) Mittlere spezifische Wärme des Platins: $0{,}03159 + 5{,}8468 \cdot 10^{-6} t$ (nach A. MAGNUS, Ann. d. Phys. [4], **47**, 1914, 983).

[3]) Mittlere spezifische Wärme des Quarzes: $0{,}1685 + 0{,}000194\ t - 0{,}0_6\,11\ t^2$.

[4]) Mittlere spezifische Wärme des Kieselglases:
$0{,}1670 + 0{,}000189\ t - 0{,}0_6\,125\ t^2$.

Wahre spezifische Wärmen (aus WHITES Angaben der wahren durchschnittlichen Atomwärme berechnet).

	0°	100°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°
Platin	—	—	—	—	0,0356	—	0,0368	—	0,0380	—	0,0390	—	0,0400
Wollastonit .	—	—	—	—	0,251	—	0,263	—	0,262	—	0,261	—	—
Pseudo-wollastonit	0,171	0,197	0,228	0,236	0,242	0,248	0,252	0,255	0,258	0,262	0,265	0,269	0,271
Orthoklas . .	—	—	—	—	0,257	—	—	0,272	—	—	0,279	—	—
Mikroklin . .	0,171	0,201	0,239	0,249	0,257	0,264	0,269	0,272	0,276	0,278	—	—	—
Orthoklas-Glas	—	—	—	—	0,264	—	—	0,282	—	—	0,297	—	—
Mikroklin-Glas	0,175	0,206	0,245	0,256	0,264	0,270	0,275	0,280	0,287	0,298	—	—	—
Albit	0,178	0,210	0,251	0,261	0,269	0,275	0,281	0,286	0,291	0,294	—	—	—
Andesin Ab_1An_1 . .	—	—	—	—	0,265	0,271	0,277	0,282	—	—	—	—	—
Anorthit . . .	0,174	0,204	0,243	0,252	0,260	0,264	0,271	0,277	0,281	0,286	0,294	0,304	0,318
Quarz	0,167	0,204	0,254	—	0,294?[1]	—	0,272	0,277	0,282	0,284	—	—	—
Christobalit .	—	—	—	—	—	0,272	0,276	0,280	0,282	0,284	0,287	0,290	0,292
SiO_2-Glas a) .	0,165	0,201	0,246	0,252	0,266	0,272	0,277	0,282	0,286	—	—	—	—
„ b)[2]	—	—	0,246	—	0,266	—	0,276	—	0,282	0,284	0,286	—	0,288
Diopsid . . .	0,176	0,203	0,245	0,254	0,262	0,269	0,274	0,278	0,281	0,284	0,287	—	—
Amphibol $MgSiO_3$ . .	0,185	0,220	0,264	0,271	0,279	0,286	0,292	0,296	0,300	0,304	—	—	—

Die Temperatur des Kalorimeters wurde bis auf 0,0001° genau gemessen. Die Fehlergrenze der Bestimmungen WHITES beträgt im Durchschnitt etwa $^1/_2$%. Zur Vermeidung systematischer Fehler wurden alle Bestimmungen mit doppelter Apparatur durchgeführt. In dieser Weise bestimmte WHITE die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° und ca. 1300° für die in der vorstehenden Tabelle angegebenen Mineralien.

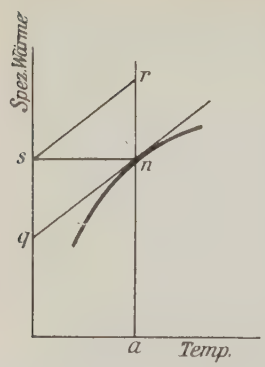


Fig. 24. Beziehung der wahren zur wirklichen spezifischen Wärme.

Aus den mittleren spezifischen Wärmen läßt sich leicht durch graphische Differenzierung[3]) die wahre spezifische Wärme bei einer beliebigen Temperatur zwischen 0° und der angewandten Maximaltemperatur ableiten. Unter wahrer spezifischer Wärme eines Stoffes bei a° versteht man das Verhältnis der unendlich kleinen Wärmemenge dQ, welche nötig ist, um den Stoff von a° auf a + da° zu erwärmen, zu da selbst. Man trägt nach WHITE (l. c.) die Kurve der mittleren spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur auf, und zwar so, daß als Abszisse t angenommen wird, wenn die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und t bestimmt wurde (Fig. 24). Um die wahre spezifische Wärme bei einer Temperatur a zu finden, bringt man die Tangente nq der

[1]) Vermutlich ein Druckfehler in der Originalarbeit.
[2]) Nach NERNST-LINDEMANNS Formel berechnet.
[3]) S. a. A. DUMAS, Arch. d. Sc. Phys. et Natur. 27, 460.

Kurve und die Horizontale ns an. Macht man nr = sq, so ist ar die gesuchte wahre spezifische Wärme bei der Temperatur a°.

Einem anderen rechnerischen Verfahren WHITES liegt das Polynom:

$$A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

für die mittlere spezifische Wärme zugrunde; die wahre spezifische Wärme ist das Differential der mit T (Temperatur in Centigraden) multiplizierten mittleren spezifischen Wärme:

$$A + 2BT + 3CT^2 + 4DT^3 + 5ET^4.$$

Die Berechnung dieses Ausdrucks nach den Regeln der Differenzenbildung hat mannigfache Vorzüge vor dem graphischen Verfahren.

Aus den obigen Zahlen und der Kristallisationswärme des Orthoklas-Glases bei 18° nach O. MULERT (S. 74), nämlich 99,8 cal, berechnet sich die Schmelzwärme von Orthoklas bei 1200° zu $Q = 99{,}8 + (0{,}2590 - 0{,}2509) \cdot (1200 - 18) = 109{,}4$ cal.

Die spezifische Wärme eines kristallisierten Silikates ist durchweg kleiner als diejenige des entsprechenden Glases. Dieses Verhalten entspricht einer Regel von VAN'T HOFF und THOMSEN, daß die bei höherer Temperatur beständigere Modifikation die größere spezifische Wärme besitzt, folglich nimmt auch die Kristallisationswärme eines unterkühlten Glases mit der Temperatur allgemein zu.

Eine annähernde Berechnung der spezifischen Wärme bei gewöhnlicher Temperatur kann nach dem KOPPschen Gesetz geschehen. Danach ist die Molekularwärme einer Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der in der Verbindung vorhandenen Atome. Diese Atomwärmen sind für

C = 1,8, H = 2,3, B = 2,7, Si = 3,8, O = 4,0, P = 5,4, S = 5,4;

und für alle übrigen Elemente ungefähr 6,4[1]). So berechnet sich die Molekularwärme des Orthoklas zu

$$2 \cdot 6{,}4 + 3 \cdot 3{,}8 + 8 \cdot 4{,}0 = 56{,}2;$$

sein Molekulargewicht beträgt 279,1, die spezifische Wärme daher 0,202, was sich den Daten von WHITE gut anschließt.

Eine Reihe von Messungen spezifischer Wärmen bis etwa 750° mittels eines modifizierten NERNST-LINDEMANNschen Kupferkalorimeters findet sich bei A. MAGNUS[2]).

3. Schmelz- und Umwandlungswärme[3])

Der Wärmeinhalt W einer Kristallart beim Druck p und der Temperatur T ist bestimmt durch den Ausdruck $\int_0^T c_p \, dT$; die stetige

[1]) W. NERNST, Theoret. Chemie 1920, 182f.

[2]) A. MAGNUS, Phys. Zeitschr. **14**, 1913, 5; vergl. a. R. EWALD, Dissert. Berlin, 1914. Ausgezeichnete Werte für Kieselglas, Christobalit und Quarz, sowie Chalcedon s. bei R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 80; die Zahlen sind etwa ½% höher als diejenigen von WHITE.

[3]) s. besonders G. TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Ch. **85**. 1913, 273–296.

Änderung von W mit zunehmender Temperatur wird beim Schmelzpunkte T diskontinuierlich, und der Zuwachs ist die Schmelzwärme Q. Der Wärmeinhalt der flüssigen Phase steigt schneller an als derjenige des Kristalls (s. Fig. 25). Die Differenz der spezifischen Wärme c_p' der flüssigen Phase und c_p'' der kristallisierten ist beim Schmelzpunkte T_s selbst $c_p' - c_p'' = Q/T_s$.

Geht die Kristallisation aus der Schmelze oder die Umwandlung im festen Zustande so schnell vor sich, daß sie auch beim Abschrecken in der Kalorimeterflüssigkeit vollständig verläuft, so kann die Schmelz- oder Umwandlungswärme im Mischungskalorimeter mit großer Genauigkeit unmittelbar festgestellt werden. Erstarrt dagegen die Schmelze beim Abschrecken völlig glasig und bleibt die Umwandlung demzufolge völlig aus, so lassen sich die Schmelz- und Umwandlungswärmen durch Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur im Kalorimeter und durch Bestimmung der spezifischen Wärmen ebenfalls ermitteln. Schwierigkeiten ergeben sich nur bei Körpern von mittlerer Kristallisations- und Umwandlungsfähigkeit. Hier können einstweilen nur Annäherungsmethoden benutzt werden. Unter diesen ist besonders die Messung der Wärmetönungen aus der Gestalt der Abkühlungskurven öfter gebraucht[1]). Man sucht die Kristallisationszeit des Versuchskörpers aus diesen zu bestimmen und ebenfalls diejenige eines Vergleichskörpers, dessen Schmelzwärme bekannt ist, unter möglichst genau denselben Umständen. Die Wärmetönungen werden dann der Kristallisationszeit einfach proportional gesetzt.

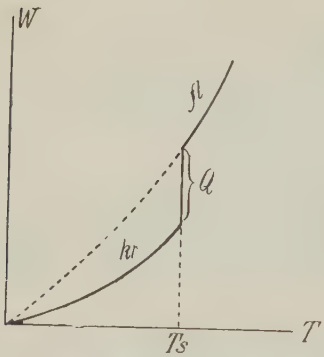


Fig. 25. Wärmeinhalt eines Einstoffsystems.

Auch hat man die Wärmetönung aus der Wärmeabgabe des Ofens pro Zeiteinheit und der Kristallisations- bezw. Umwandlungszeit berechnet. WHITE[2]), der sich eingehend mit kalorimetrischen Bestimmungen bei hohen Temperaturen beschäftigt hat, schätzt die Genauigkeit der Wärmemessung aus Abkühlungs- oder Erhitzungskurven auf nur etwa 15 %.

J. KÖNIGSBERGER[3]) hat eine Methode angegeben, nach welcher die Verzögerung auf der Abkühlungskurve infolge der Zustandsänderung verglichen wird mit den Verzögerungen durch die Wärmeentwicklung

[1]) K. HÜTTNER und G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **43**, 1905, 215; W. PLATO, Zeitschr. f. phys. Ch. **55**, 1906, 721; G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 35; s. a. G. D. ROOS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 329.

[2]) .W P. WHITE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **69**, 1911, 348.

[3]) J. KÖNIGSBERGER, Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 413.

eines meßbaren elektrischen Stromes innerhalb der Versuchssubstanz. Anwendungen dieses Verfahrens liegen jedoch noch nicht vor.

4. Das NERNSTsche Wärmetheorem

Freiwillig, d. h. ohne äußere Energiezufuhr verlaufende Vorgänge in einem gegebenem System finden immer unter Abnahme der freien Energie[1]) statt. Ist die freie Energie ein Minimum, so befindet sich das System im Gleichgewicht. Die als A bezeichnete Größe „Abnahme der freien Energie" ist somit ein Maß für die Stabilität eines Systemes. Solange A für eine Zustandsänderung des Systems positiv ist, ist das System instabil; wird A gleich Null, so herrscht Gleichgewicht. Die Größe A kann auch als „maximale Arbeit", welche das System bei der Reaktion leistet, oder am kürzesten als Affinität der Stoffe des Systems zueinander definiert werden.

Mittels des NERNSTschen Wärmetheorems ist es nun möglich, aus experimentell gut ausführbaren kalorimetrischen Messungen (Reaktionswärmen und spezifischen Wärmen) Affinitäten und somit auch Gleichgewichte zu berechnen. Bei Systemen mit einer Gasphase ist außerdem die Kenntnis von Dampfdrucken notwendig. Naheliegende in dieser Weise lösbare Probleme der Mineralogie und Petrologie sind die relativen Stabilitätsbedingungen von polymorphen Mineralien mit geringer Umwandlungsgeschwindigkeit wie Aragonit-Kalkspat, Anatas-Brookit-Rutil, Andalusit-Disthen-Sillimanit, Quarz-Chalcedon, β- und α-Spodumen (vergleiche speziellen Teil), verschiedene Sulfide und Sulfosalze usw. Weitere für die Gleichgewichtsberechnung in Betracht kommende „kondensierte" Systeme (Systeme ohne Gasphase) wären die Mineralkombinationen bei metamorphen Gesteinen, während bezüglich nicht kondensierter Systeme besonders die pneumatolytischen Reaktionen und die Dissoziationserscheinungen bei der Kontaktmetamorphose wichtige Anwendungsgebiete für das Wärmetheorem versprechen.

Die bisherigen Anwendungen auf die Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel, von Quarz in Christobalit, auf die Bildung Kristallwasser-haltiger Salze, auf galvanische Ketten, auf die Dissoziation von Karbonaten, Nitraten und Oxyden haben durchweg die Richtigkeit des von NERNST aufgestellten Wärmetheorems ergeben. Für mineralogisch-petrologische Anwendungen fehlen freilich meistens noch die nötigen kalorimetrischen Daten. Es kann hier somit nur auf einige grundlegende Beziehungen hingewiesen werden; für ein eingehenderes Studium sei auf die Originalmitteilungen von

[1]) Für die thermodynamischen Grundlagen und Definitionen vergl. z. B. M. PLANCK, Thermodynamik, 5. Aufl. Leipzig, 1917. An dieser Stelle kann nur auf Anwendungen der Theorie eingegangen werden.

W. NERNST[1]) sowie auf die Monographie von F. POLLITZER[2]) über diesen Gegenstand verwiesen.

Die Affinität A einer Reaktion ist mit der Änderung der Gesamtenergie des Systems bei der Reaktion durch eine einfache Beziehung verknüpft. Die als U bezeichnete Änderung der Gesamtenergie ist die im Kalorimeter zu messende Wärmeabgabe, wenn die Reaktion bei konstantem Volumen verläuft (U positiv, wenn Energie an die Umgebung abgegeben wird). Bei kondensierten Systemen unter nicht zu großem Druck ist die Ausdehnungsarbeit bei der Reaktion im allgemeinen verschwindend klein gegenüber der Reaktionswärme, und man kann für U somit einfach die Wärmetönung bei konstantem Druck (Q) ansetzen; bei Gasphasen differieren Q und U um die Ausdehnungsarbeit bei der Volumenänderung während der Reaktion (bei Zimmertemperatur rund 600 cal pro Mol, solange der Druck den Gültigkeitsbereich der einfachen Gasgesetze nicht überschreitet). Die genannte Beziehung von A und U lautet nach HELMHOLTZ:

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT}, \quad (1)$$

worin T die absolute Temperatur darstellt.

Ist U als Temperaturfunktion bekannt, so ist prinzipiell die Integration der Gleichung (1) möglich, womit A als Temperaturfunktion ebenfalls gegeben wäre. Die integrierte Formel enthält jedoch eine zunächst unbekannte Integrationskonstante und gibt also keine Antwort auf die Frage, bei welcher Temperatur für ein gegebenes System unter gegebenem Druck A = 0 wird und somit Gleichgewicht herrschen wird. Diese Schwierigkeit wird durch das NERNSTsche Wärmetheorem behoben, das besagt, daß

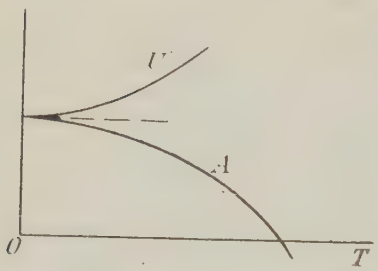


Fig. 26. Beziehung zwischen Reaktionswärme und Affinität.

$$\text{Lim } dA/dT = \text{Lim } dU/dT \text{ für } T = 0 \text{ selbst gleich O sei.} \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (2) und (1) folgt unmittelbar, daß für $T = 0$ auch $A_0 = U_0$ sein müsse (A_0 und U_0 sind die Werte für A und U beim absoluten Nullpunkte).

Trägt man also die absoluten Temperaturen als Abszissen, die Größen A und U als Ordinaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem ein, so berühren sich die A- und U-Kurven beim absoluten Nullpunkt mit einer der Abszissenachse parallelen gemeinsamen Tangente (Fig. 26). Hierdurch ist ein bestimmter Anfangspunkt und die Anfangsrichtung für die A-Kurve gegeben. Den übrigen Verlauf dieser A-Kurve erhält man dann leicht aus der integrierten Formel (1)[3]), womit die anfangs gestellte Aufgabe (Ermittlung des Gleichgewichtes in demjenigen Punkte der A-Kurve, in dem A = 0 ist) im Prinzip gelöst ist.

[1]) W. NERNST, Gött. Nachr. 1906, Heft 1; Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl. Stuttg. 1921, 776—811; Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 1914, 608; Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle a. S. 1918. Genaue Messungen der spez. Wärmen bei tiefen Temperaturen s. bei R. EWALD, Ann. d. Phys. [4] **44**, 1914, 1213—37; P. GÜNTHER, ebendort, **51**, 1917, 828—846.

[2]) F. POLLITZER, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem NERNSTschen Wärmetheorem, Stuttgart, 1912.

[3]) Über einen zur Konstruktion dieser Kurve zweckmäßig konstruierten Integrator s. R. GANS, Phys. Zeitschr. **16**, 1915, 247 u. 295, sowie die Dissert. von DRÄGERT, Berlin 1914.

Das in Gleichung (2) ausgedrückte Theorem gilt zunächst nur für reine feste und flüssige Stoffe. Gase hören beim absoluten Nullpunkte auf, existenzfähig zu sein, für Lösungen ist das Theorem noch weniger durchgearbeitet. Die Übertragung der Folgerungen auf gasförmige Systeme ist weiter unten angedeutet.

Die Änderung der Größe U mit der Temperatur ist schon S. 75 ausführlich erörtert worden; es ist

$$dU/dT = \Sigma nc, \qquad (4)$$

wenn n die Molekülzahl jeder reagierenden Stoffart im System, c die wahre spezifische Wärme bedeutet und bei der Summierung die verschwindenden Moleküle positiv, die neugebildeten negativ zu nehmen sind; z. B. für die Entglasung einer unterkühlten Schmelze oder eine Umwandlungsreaktion

$$dU/dT = c_{Glas} - c_{Krist.} \text{ bezw. } = c_{\alpha} - c_{\beta}$$

oder für eine im Dreistoffsystem SiO_2—Al_2O_3—CaO sich vollziehende Reaktion

$$\underset{\text{Sillimanit}}{2\,Ca_2SiO_4} + 3\,Al_2SiO_5 = \underset{\text{Anorthit}}{2\,CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{Gehlenit}}{Ca_2Al_2SiO_7}$$

$$dU/dT = 2\,c_{Ca_2SiO_4} + 3\,c_{Sillim.} - 2\,c_{An.} - c_{Gehl.}$$

Kennt man die spezifischen Wärmen der Stoffe eines Systemes, so kann man somit aus der Reaktionswärme U bei einer beliebigen Temperatur die Reaktionswärme U_0 beim absoluten Nullpunkte berechnen. Weil Reaktionen in der Nähe des absoluten Nullpunktes meist äußerst langsam verlaufen, ist die Möglichkeit der exakten indirekten Bestimmung von U_0 besonders wichtig. Allerdings ändert sich die spezifische Wärme mit der Temperatur, und es ist also notwendig, die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur festzustellen. Der Bestimmung dieser Größe bis nahe zum absoluten Nullpunkte stehen keine besonderen Schwierigkeiten im Wege.

Die experimentelle Erfahrung der letzten Jahre hat gezeigt, daß die spezifischen Wärmen aller festen Körper bei tiefen Temperaturen gegen Null konvergieren (Lim $dU/dT = 0$ für $T = 0$). Für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei chemisch einfach gebauten Körpern gilt eine Formel von EINSTEIN, verbessert von NERNST und LINDEMANN, die als einzige von Stoff zu Stoff veränderliche Konstante die Schwingungszahl der Atome des Stoffes enthält (diese Schwingungsfrequenz ν macht sich optisch bemerkbar, indem dazu im ultraroten Teile des Spektrums ein Absorptionsband von der Wellenlänge $\lambda = v/\nu$ gehört, worin v die Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm ist). In den allermeisten Fällen muß man jedoch für c als Funktion von T eine empirische Formel benutzen. Dasselbe gilt dann für U, so daß man schreibt

$$U = U_0 + aT + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots, \qquad (5)$$

worin α, β, γ, usw. Konstanten bedeuten. Führt man diese Beziehung in die Gleichung (1) ein und integriert, so ergibt sich[1])

$$A = U_0 + aT - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \gamma/_2 T^3 - \ldots\ldots, \qquad (6)$$

worin a die unbekannte Integrationskonstante bedeutet. Durch Differentiation von (5) und (6) folgt

$$dU/dT = \alpha + 2\,\beta T + 3\,\gamma T^2 + \ldots. \qquad (7)$$

$$dA/dT = a - \alpha \ln T - \alpha - 2\,\beta T - {}^3/_2\,\gamma T^2 - \ldots. \qquad (8)$$

Setzt man hierin $T = 0$ und benutzt man das in Gleichung (2) ausgedrückte Theorem, so ergibt sich, daß $\alpha = 0$ und $a = 0$ ist. Die Formeln für U und A sind somit:

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots \qquad (9)$$

$$A = U_0 - \beta T^2 - \gamma/_2\,T^3 - \ldots. \qquad (10)$$

[1]) W. NERNST, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 1914, 622.

Zur ersten Orientierung genügen schon die Näherungsformeln

$$U = U_o + \beta T^2 \text{ und } A = U_o - \beta T^2. \qquad (11) \text{ und } (12)$$

Man sieht gleich ein, daß die Formeln (11) und (12) exakt gelten könnten, wenn die in Formel (4) benutzte Summe der spezifischen Wärmen sich linear mit der Temperatur änderte ($dU/dT = 2\,\beta T = \Sigma nc$.)

Die Gleichgewichtstemperatur $T_{Gl.}$ eines Systemes, z. B. der Schmelzpunkt oder der Umwandlungspunkt eines Stoffes, ist erreicht für $A = 0$, somit ist $T_{Gl.} = \sqrt{U_o/\beta}$.

Der Schmelz- oder Umwandlungspunkt ist hier mithin annähernd aus der Entglasungs- bezw. Umwandlungswärme bei einer beliebigen Temperatur und den spezifischen Wärmen bei einer anderen beliebigen Temperatur berechnet (die Formel $2\,\beta T = \Sigma nc$ ergibt β, die Formel (11) alsdann U_o).

Ein schönes Beispiel für die hier genannten Beziehungen in ihrer Anwendung ist die enantiotrope Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel[1]).

Die durch das NERNSTsche Theorem ermöglichte Berechnung von Affinitäten für kondensierte Systeme läßt sich auch auf Gasphasen übertragen, wenn man die Dampfdruckkurven für die flüssigen und festen Stoffe in dem System kennt (s. o.). Sobald Gleichgewicht zwischen den kondensierten Phasen herrscht, die Affinität also Null ist, ist dasselbe notwendigerweise auch in der Gasphase der Fall. Für die genannten Dampfdruckkurven gilt allgemein die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung (S. 23), die den Differentialquotienten dp/dT mit einer Wärmequantität (der Verdampfungswärme) in Beziehung setzt. Im vorliegenden Falle brauchen wir jedoch die integrierten Formeln, die zunächst noch unbestimmte Integrationskonstanten enthalten. Für die gewöhnlichen Gase sind die Integrationskonstanten als „chemische Konstanten" ein für allemal experimentell[2]) bestimmt, und zwar durch Messung des Sättigungsdruckes, den das Gas im Gleichgewicht über seinem Kondensat hat.

Es führte hier zu weit, auf die bei der Affinitätsberechnung gasförmiger Systeme geltenden Näherungsformeln und die zahlreichen Bestätigungen des NERNSTschen Theorems bei Gasreaktionen einzugehen. Die künftigen mineralogisch-petrologischen Anwendungen des Theorems werden sich wohl zunächst auf kondensierte Systeme beschränken und hier eine Menge von wichtigen Tatsachen ans Licht bringen können, deren unmittelbare experimentelle Entwicklung durch die Trägheit der Reaktionen verhindert wird. Als besonders schöne Beispiele seien immerhin hier schon die Untersuchungen über die Umwandlung des Schwefels, die Stabilitätsbeziehungen zwischen Diamant und Graphit, sowie die Anwendung des Theorems auf das Dissoziationsgleichgewicht des Calciumkarbonats hervorgehoben.

---

[1]) Vergl. W. NERNST, Theoret. Chem. 8.—10. Aufl. 1921, S. 736 ff. F. POLLITZER, die Berechng. chem. Aff. n. d. N.schen Wärmetheorem, 1912, S. 134 ff.

[2]) S. W. NERNST, Theoret. Chem. 8.—10. Aufl. 1921, S. 798, 805. Eine theoretische Berechnung der gleichen Konstanten gab O. STERN, Zeitschr. f. Elektroch. 25, 1919, 66.

VI. Mineralische Zweistoffsysteme.

1. Die Schmelzpunktserniedrigung in verdünnten Schmelzen

Für die Erniedrigung des Schmelz- und Erstarrungspunktes reiner Stoffe durch Zufügung geringer Mengen eines Fremdstoffes hat VAN'T HOFF[1]) eine einfache Gesetzmäßigkeit abgeleitet, die sich auch bei Salzschmelzen bestätigt hat und daher auch für die Silikate gelten muß. Die große Bedeutung dieses Gesetzes liegt in der Möglichkeit, damit Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen auszuführen und die elektrolytische Dissoziation oder die Assoziation verdünnter Schmelzen zu ermitteln.

Die Gefrierpunktserniedrigung $\triangle t$ pro Mol eines beliebigen Stoffes auf 100 g Lösungsmittel ist $\triangle t = \frac{0{,}0198}{Q} T^2$, oder abgerundet $= \frac{0{,}02}{Q} T^2$, wenn T die absolute Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels, Q seine Schmelzwärme pro g in cal darstellt.

Die Depression des Gefrierpunktes ist daher unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes (F. M. RAOULT); beliebige undissoziierte Moleküle, Ionen oder komplexe Moleküle üben dieselbe Wirkung aus, wenn nur die gleiche Anzahl Teilchen in 100 g des Lösungsmittels vorhanden sind; $\triangle t$ ist ein Charakteristikum des lösenden und nicht des gelösten Stoffes. Bedingung ist nur, daß das Lösungsmittel stets rein auskristallisiert, ohne Mischkristalle mit dem gelösten Stoffe zu bilden. Besonders die letztere Bedingung ist bei den Silikaten wohl zu beachten.

Für den Fall, daß der gelöste Stoff sich mit dem Lösungsmittel als Mischkristall abscheidet, ist die Depression geringer und kann sogar u. U. in eine Erhöhung der Schmelztemperatur des Lösungsmittels übergehen (S. 103).

Die Größe $\triangle t$ wird als die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet und berechnet sich z. B. beim Wasser (mit $T = 273^0$ und $Q = 79{,}6$ cal) zu $18{,}5^0$. Für die Feldspäte Orthoklas, Albit und Anorthit sind die erforderlichen Daten ziemlich genau bekannt, und es läßt sich mithin die molekulare Gefrierpunktserniedrigung berechnen:

	Formel	T	Q	$\triangle t$	
Orthoklas .	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$	ca. 1473°	109,4	ca. 397°	vgl. S. 79
Albit . . .	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$	1373°	48,5	777°	vgl. unten
Anorthit . .	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	1823°	104,2	638°	bei Feldspat

Die einfache in der VAN'T HOFFschen Formel ausgedrückte Beziehung gilt allgemein nur für verdünnte Lösungen, und die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist daher so zu verstehen, daß

[1]) Siehe VAN'T HOFF, Vorlesg. ü. theoret. u. phys. Ch. II, 1903, 47.

durch die Auflösung eines kleinen Bruchteils x eines Mols in 100 g Lösungsmittel eine Gefrierpunktsdepression von $x \cdot \Delta t$ entsteht.

Aus der Formel für Δt geht zunächst hervor, daß die Gefrierpunktserniedrigung stark mit der Schmelztemperatur des Lösungsmittels ansteigt. Denkt man sich z. B. eine gleiche Menge Chlornatrium in einem Silikat mit dem Schmelzpunkt 1500° und in Wasser aufgelöst, und nimmt man die Schmelzwärme und den Dissoziationszustand des Chlornatriums in beiden Fällen als gleich an (was der Größenordnung nach wohl zutrifft), so verhalten sich die Gefrierpunktserniedrigungen wie $(1500 + 273)^2 : 273^2$ = ca. 42 : 1. Ein ähnliches Verhältnis gilt auch für die Genauigkeit, die bei Schmelzpunktsbestimmungen von Silikaten erreichbar ist.

Weiterhin kann die Formel angewandt werden zur Berechnung des Dissoziations- oder Polymerisationszustandes des gelösten Stoffes. Die Auflösung von 1 g dieses Stoffes mit dem Molekulargewicht M in 100 g eines anderen Stoffes erniedrige den Schmelzpunkt des letzteren um g°. Die berechnete molekulare Schmelzpunktserniedrigung sei Δt. Wir denken uns den aufgelösten Stoff zum Bruchteile $(1-\alpha)$ undissoziiert und zum Bruchteile α in zwei Ionen gespalten. Die Zahl der Teilchen des gelösten Stoffes ist mithin durch die Ionisation $(1-\alpha+2\alpha) = (1+\alpha)$-mal größer geworden und die Schmelzpunktsdepression um denselben Betrag vergrößert. Ohne Dissoziation ist $g \cdot M = \Delta t$ (1), mit Dissoziation in zwei Ionen $g \cdot M = \Delta t \cdot (1+\alpha)$ (2).

Spaltet sich das Molekül in mehr als zwei Ionen, so tritt in der letzteren Formel $(1+2\alpha)$, $(1+3\alpha)$ usw. an Stelle von $(1+\alpha)$.

Ist dagegen der Bruchteil des gelösten Stoffes zu $^1/_2\alpha$ Doppelmolekülen assoziiert, so verändert sich dadurch die Anzahl der Teilchen im Verhältnis $1 : (1-\alpha+{}^1/_2\alpha) = 1 : (1-{}^1/_2\alpha)$. Wir erhalten mithin in diesem Falle die Formel

$$g \cdot M = \Delta t \cdot (1-{}^1/_2\alpha). \quad (3)$$

Tritt Ionisation und Polymerisation gleichzeitig auf, so kompensieren sie sich in ihren Wirkungen zum Teil gegenseitig, und der Molekularzustand des gelösten Stoffes kann alsdann nicht aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt werden.

An verdünnten Salzschmelzen (schmelzbeständigen Alkali- und Erdalkalisalzen in geschmolzenem Chlorkalium, Chlorcalcium, Natriumkarbonat usw.) wurden umfangreiche Untersuchungen von O. Sackur[1]) ausgeführt. Sie ergaben, daß Molekülkomplexe in diesen Systemen bei der in großer Verdünnung vorhandenen Komponente nicht merklich auftreten. Weiterhin zeigten die Forschungen von Sackur, daß gelöste Salze, die mit dem Lösungsmittel kein Ion gemeinsam haben, sich wie nahezu vollständig elektrolytisch dissoziiert verhalten, daß aber bei einem gemeinsamen Ion entsprechend dem Massenwirkungsgesetz (s. Abschn. C, Kap. VI) nur eine geringe Dissoziation (zu etwa 10 %) auftritt. Das van't Hoffsche Gesetz gilt bei verdünnten Salzschmelzen mit großer Genauigkeit und in einem größeren Konzentrationsbereich als bei den wässerigen Lösungen.

Nachfolgend wollen wir das Verhalten verdünnter Silikatschmelzen an einem petrologisch wichtigen Beispiel prüfen. Hierzu eignet sich das von N. L. Bowen in

[1]) O. Sackur, Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 1910, 448; Zeitschr. f. phys. Ch. **78**, 1912, 50; **83**, 1913, 297.

Bezug auf die Kristallisationstemperaturen genau untersuchte System Nephelin-Anorthit (vgl. Abschn. B, 2). Die Mischkristallbildung an der Anorthitseite ist nur sehr geringfügig und soll hier vernachlässigt werden. Nach BOWEN erniedrigt 10 g Nephelin auf 90 g Anorthit, oder 11,1 g Nephelin auf 100 g Anorthit den Schmelzpunkt des letzteren um 27,5°. Es ist also $g = 2{,}48°$. Das Molekulargewicht des Nephelins ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$), M, ist 142,4; somit das Produkt $g \cdot M = 353{,}2$, d. h. nur wenig mehr als die Hälfte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung des Anorthits, 638°. Nach Formel (3) wären also 89% des Nephelins in der Lösung in der Anorthitschmelze zu Doppelmolekülen $Na_2Al_2Si_2O_8$ polymerisiert. Die große Übereinstimmung dieser Formel mit derjenigen des Anorthits macht ein Zurücktreten der Ionisation verständlich.

Natürlich gelten diese Bestimmungen nur innerhalb der Fehlergrenze der Messungen von BOWEN. Genaue Untersuchungen der Silikatschmelzen von diesem Gesichtspunkte aus wären sehr erwünscht. R. SCHWARZ und H. STURM[1]) kamen auf ähnliche Weise zu dem Ergebnis, daß Siliciumdioxyd in geschmolzenem Li_2SiO_3, dessen Schmelzwärme genau bekannt ist, sich mit der Molekülgröße $(SiO_2)_2$ auflöst. — $ZrSiO_4$ ist in Schmelzen mit Li_4SiO_4 monomolekular gelöst[2]).

2. Eutektikum, kongruent und inkongruent schmelzende binäre Verbindungen

Zur Darstellung der Kristallisationserscheinungen in Systemen aus zwei Stoffen tragen wir die Zusammensetzung x als Abszisse eines Koordinatensystems und die Temperatur als Ordinate ein (Fig. 27). Die Zusammensetzung wird entweder in Gewichtsprozenten oder auch in Molekularprozenten angegeben. Bei den Molekularprozenten ist die Übersicht über die stöchiometrische Zusammensetzung von Verbindungen erleichtert, sonst ist die Wahl des Verfahrens wohl ziemlich belanglos. F. HOFFMANN[3]) und E. JAENECKE[4]) haben eine graphische Umrechnung von Gewichts- auf Molprozente (auch für ternäre Systeme) angegeben.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß die beiden Komponenten sich rein und ohne Bildung von Verbindungen aus der Schmelze ausscheiden (Fig. 27). Die Ausscheidungstemperatur von A aus der B-haltigen Schmelze ist niedriger als der Schmelzpunkt T_A der reinen Komponente A, und zwar um so mehr, je mehr B in der Schmelze vorhanden ist. Die Reihe der Erstarrungspunkte als Funktion der Menge von B in der Schmelze ist durch die Erstarrungskurve T_AE gegeben. Ein beliebiger Punkt a auf dieser Kurve ist bei der Temperatur t_a mit festem A im Gleichgewicht, stellt mithin eine Schmelze dar, die bei der Temperatur t_a an A gesättigt ist. Daher kann T_AE mit gleichem Rechte auch als Löslichkeitskurve für die

[1]) R. SCHWARZ und H. STURM, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 1914, 1730 u. 1735.

[2]) R. SCHWARZ, Zeitschr. f. anorg. Ch. **115**, 1921, 93f. Die Polymerisationswärme des Siliciumdioxydes konnte W. G. MIXTER (s. S. 74, Anm. u.) zu 2 cal bestimmen.

[3]) F. HOFFMANN, Metallurgie **9**, 1912, 133, 324.

[4]) E. JAENECKE, Metallurgie **9**, 1912, 320.

Komponente aufgefaßt werden. Je nach der Bestimmungsmethode des Diagrammes (S. 91f.) tritt die eine oder die andere Auffassung mehr in den Vordergrund.

Was für die Komponente A auseinandergesetzt wurde, gilt in derselben Weise für B: T_BE ist die Erstarrungskurve (Ausscheidungskurve) oder die Sättigungskurve für B. Zwischen A und B kann somit kein Unterschied als „Lösungsmittel" und als „gelöster Stoff" gemacht werden. Nur wenn die eine Komponente stark überwiegt, hat die Bezeichnung „Lösungsmittel" für diese Berechtigung (vgl. S. 85). Daß zwischen wässerigen Lösungen und gemischten Schmelzen kein prinzipieller Unterschied besteht, wurde schon im Jahre 1861 von R. BUNSEN[1]) energisch betont, aber später wieder vielfach übersehen.

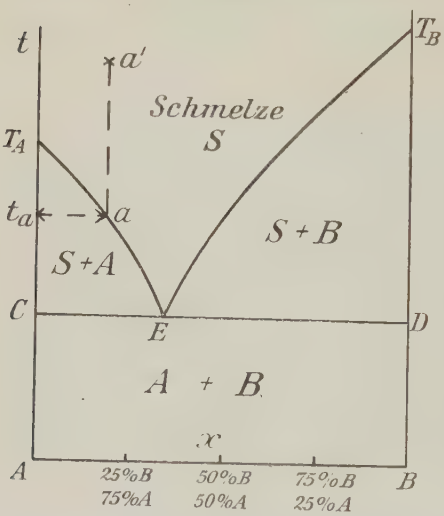


Fig. 27. Eutektisches Zustandsdiagramm.

Dort, wo die beiden Kurven T_AE und T_BE sich in E schneiden, liegt eine Lösung vor, die gleichzeitig an den „Bodenkörpern"[2]) A und B gesättigt ist. Diesen Punkt nennt man das Eutektikum, weil es demjenigen Gemisch von A und B entspricht, welches den niedrigsten Erstarrungspunkt besitzt und daher am leichtesten zum Schmelzen gebracht werden kann. Im binären Eutektikum sind drei Phasen (Schmelze, festes A und festes B) miteinander im Gleichgewicht. Nach der Phasenregel ist nur noch eine Freiheit vorhanden, über welche aber verfügt ist, wenn der äußere Druck z. B. zu einer Atmosphäre vorausgesetzt wurde. E ebenso wie T_A und T_B wird als invarianter Punkt in dem Diagramm auftreten.

Bei einem anderen Drucke verschieben sich die Punkte T_A, T_B und E, und daher auch die Kurven T_AE und T_BE. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM[3]) hat zuerst gezeigt, daß die Änderung des eutektischen Punktes mit dem Druck der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (S. 23) gehorcht: $dt/dp = T \cdot V/Q$, wenn V die Volumenänderung

[1]) R. BUNSEN, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **13**, 1861, 61.

[2]) Diese Bezeichnung rührt von W. MEYERHOFFER her und gilt für die in heterogenen Systemen auftretenden kristallisierten Phasen, die im allgemeinen bei ihrer Ausscheidung in der Schmelze zu Boden sinken. (Ausnahme: Eis aus wässrigen Lösungen wird auf diesen schwimmen.)

[3]) Siehe H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterog. Gleichgew. II, 1904, 415.

beim Schmelzen von 1 Mol (A+B) im Verhältnis der eutektischen Zusammensetzung und Q die bei diesem Vorgang zugeführte Wärmemenge bezeichnet. Die letztere Größe ist stets positiv, V kann jedoch sowohl positiv wie negativ sein. Damit ändert sich dann auch das Vorzeichen von $\frac{dt}{dp}$.

Auch für die Änderung der Zusammensetzung des Eutektikums mit dem Druck hat Bakhuis Roozeboom (l. c.) Gesetzmäßigkeiten abgeleitet[1]). Weil jedoch exakte mineralogisch-petrologische Anwendungen dieser Verhältnisse noch nicht vorliegen (nur ein interessanter Versuch von J. H. L. Vogt bezüglich des Quarz-Feldspat-Eutektikums, vgl. Abschn. B, 2), soll auf diesen sehr wichtigen Gegenstand

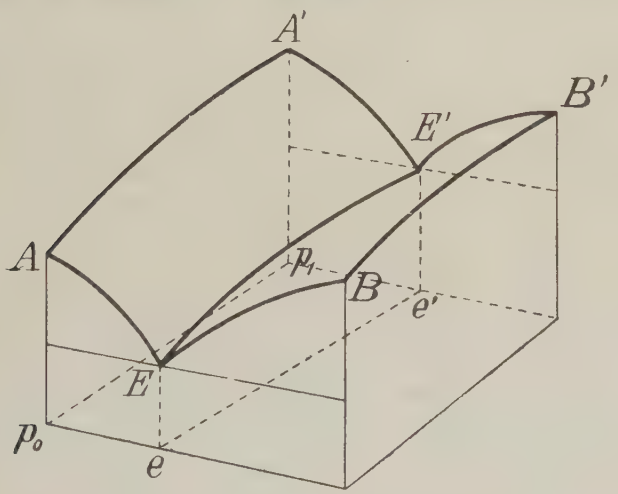


Fig. 28. Änderung des Eutektikums mit dem Druck.

nur kurz eingegangen werden. Die Fig. 28 zeigt die Veränderung eines Eutektikums E bei dem Druck p_0 durch Drucksteigerung bis p_1 zum Eutektikum E′ längs der Kurve EE′, welche in dem p-t-x-Diagramm räumlich wohl zu erkennen ist und jedenfalls nicht in der durch E und E′ senkrecht zur Grundfläche des als Blockmodell gedachten Diagramms verlaufenden Ebene liegen kann. Die übrigens praktisch meist sehr geringfügige Verschiebung der Kurven T_AE und T_BE mit dem Druck kommt auf eine Änderung der Löslichkeit mit dem Druck hinaus: findet die Auflösung in der nahezu gesättigten Lösung unter Ausdehnung statt, so wird Druckentlastung die Löslichkeit vermehren. Die Korrosion (Resorption) mancher Einsprenglinge in vulkanischen Gesteinen (z. B. von Quarz, Olivin) hat man vielfach auf die Bildung der betreffenden

[1]) S. a. R. Marc, Vorlesg. ü. d. chem. Gleichgew.-Lehre, Jena 1911, 73ff.

Mineralien unter Druck in der Tiefe und die nachfolgende Entlastung des Druckes beim Erguß des Magmas zurückgeführt, obgleich noch mehrere andere Möglichkeiten für die gleiche Erscheinung vorhanden sind.

Ein schönes Beispiel für die Änderung eines Schmelzdiagramms mit zunehmendem Druck gab M. HASSELBLATT[1]) für das System $Cd(NO_3)_2 \cdot 4aq.$—$Ca(NO_3)_2 \cdot 4aq.$ bis 3000 kg/cm². Der Typus des Diagramms bleibt bei allen Drucken erhalten. Interessant ist dieser Fall auch noch durch das Auftreten einer total instabilen (s. S. 54) Form des $Ca(NO_3)_2 \cdot 4aq.$, welche mit $Cd(NO_3)_2 \cdot 4aq.$ in allen Verhältnissen Mischkristalle bildet, während die stabile Form in einem eutektischen Punkt mit jenem kristallisiert und keine Mischkristalle mit dem Cd-Salze bildet. Der eutektische Punkt verschiebt sich beträchtlich mit wachsendem Druck, und der Schmelzpunkt des stabilen Calciumsalzes steigt mit dem Druck weit schneller als derjenige der instabilen Form (bezw. der an dem instabilen Ca-Salze reichen Mischkristalle). Fig. 29 stellt diese Verhältnisse in einer Folge von t-x-Schnitten des p-t-x-Raumdiagrammes dar. Diese Diagramme enthalten neben den stabilen Zustandsverhältnissen (stark ausgezogen bezw. gestrichelt) noch die instabilen (fein ausgezogen bezw. punktiert). Mit dem Druck nimmt die Zahl der Umwandlungskerne für den Übergang der instabilen in die stabile Form des Calciumsalzes sehr beträchtlich zu.

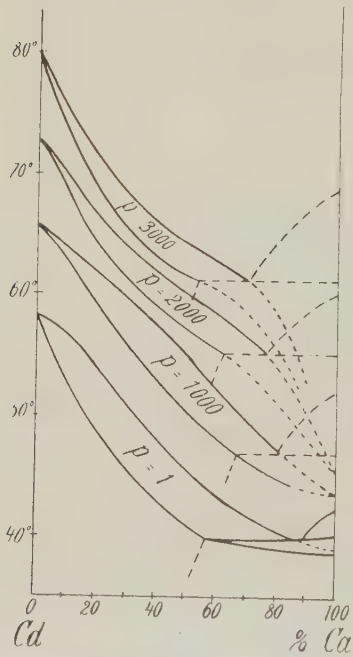


Fig. 29.
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4aq.$—$Cd(NO_3)_2 \cdot 4aq.$ für verschiedene Drucke p (nach M. HASSELBLATT).

Aus dem Diagramm Fig. 27 geht hervor, daß Punkte oberhalb der Kurven T_AE und T_BE homogene Schmelzen darstellen. Punkte im Felde T_AEC und T_BED entsprechen einem Gemenge der Schmelze + festem A bezw. Schmelze + festem B, während das Gebiet CDBA für feste Gemische aus A und B gilt. Links von dem eutektischen Punkte sind in dem letzteren Felde Kristalle von A als Einsprenglinge in der eutektischen Grundmasse, und rechts vom Eutektikum solche von B als Einsprenglinge in der gleichen Grundmasse vorhanden. Ist das Erstarrungsdiagramm bekannt, so genügt also die Angabe von Temperatur und Zusammensetzung, um den Zustand des Systems bei bestimmtem Drucke vollständig zu beschreiben.

Es ergibt sich nun die Frage, wieviel von der Grundmasse und wieviel an Einsprenglingen vorhanden ist. Hierfür gilt eine einfache Beziehung, die als „Schwerpunktsbeziehung", auch „Hebel-

[1]) M. HASSELBLATT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **119**, 1921, 313—324.

beziehung" genannt, allgemeine Anwendbarkeit besitzt. Ein binäres System von 100 Gewichtsteilen bestehe aus a Mol (oder Gramm) von B und (100—a) von A; das Eutektikum habe die Zusammensetzung e Mole (oder Gramm) von B und (100—e) von A; a sei kleiner als e. Die gesuchte Menge des Eutektikums sei k, die der Einsprenglinge von A ist daher (100—x). Nun ist offenbar die Gesamtmenge von B im Eutektikum: $x \cdot e/100 = a$, also ist $x : (100-x) = a : (e-a)$.

Um diese Beziehung noch allgemeiner zu fassen, bezeichnen wir ein Gemisch der beiden Komponenten ungeachtet der Anzahl seiner Phasen als einen Komplex. So ist ein Gemenge von 50 g NaCl und 50 g H_2O ein Komplex mit 50 % NaCl, besteht aber aus den Phasen festes NaCl + gesättigte Lösung.

Ein Komplex P bei bestimmter Temperatur werde in seiner Zusammensetzung durch die Abszisse p dargestellt. Bilden wir aus dem Komplex P zwei andere, Q und R mit der Zusammensetzung q bezw. r, so besagt die Schwerpunktsbeziehung (die sich in dieser erweiterten Fassung ähnlich wie oben beweisen läßt[1]):

Die Mengen der Komplexe Q und R sind so groß, daß der ursprüngliche Komplex P sich, mechanisch gedacht, im Schwerpunkte von qr befindet (Fig. 30):

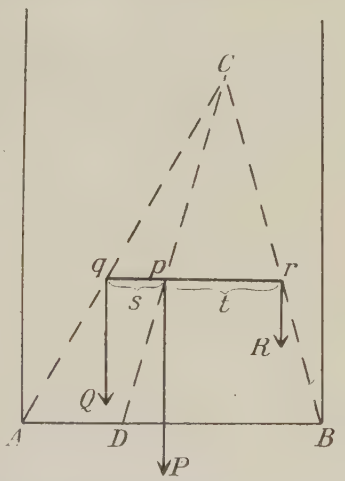


Fig. 30. Die Schwerpunktsbeziehung in binären Systemen.

$$P = Q + R;\ Q : R = t : s.$$

Man findet Q und R in Prozenten, indem man durch A und q und ebenso durch B und r Geraden zieht, die sich in C schneiden. Bringt man die Gerade Cp an, so ist ersichtlich, daß AD : DB = s : t ist.

Angewandt auf Fig. 27 besagt die Schwerpunktsbeziehung, daß die Menge der Einsprenglinge und des Eutektikums, die sich aus einer bestimmten Schmelze bilden, nur von der Lage des Eutektikums, nicht aber von der Gestalt der Ausscheidungskurve abhängig ist.

Bestimmung des Gleichgewichtsdiagrammes. Die Feststellung des Diagrammes kann entweder in horizontalen Schnitten durch Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen oder

[1]) S. z. B. eine elementare Darstellung bei G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1921, S. 148.

in vertikalen Schnitten durch Abkühlungs- oder Erhitzungskurven verschiedener Mischungen geschehen.

Die erstere Methode wurde bei trockenen Silikatsystemen wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die ihrer Ausführung entgegenstehen, noch nicht angewandt. Bei nicht allzu viskosen Schmelzen dürfte jedoch eine Zentrifugiermethode, kombiniert mit elektrischer Heizung, nach den Angaben von C. VAN EYK[1]) zur Trennung von Schmelze und Bodenkörper zum Ziele führen. Die leichter zu handhabende Abkühlungsmethode ist in Fig. 31 erläutert. Kühlt man eine Schmelze von der Zusammensetzung a′ in Fig. 27 ab (S. 88), so scheidet sich bei a die Komponente A aus. Dadurch nimmt B in der Schmelze relativ an Menge zu, und es durchläuft der darstellende Punkt der Schmelze unter steter Ausscheidung von A die Kurve aE, bis das Eutektikum E erreicht ist. Dieser Vorgang kommt in den

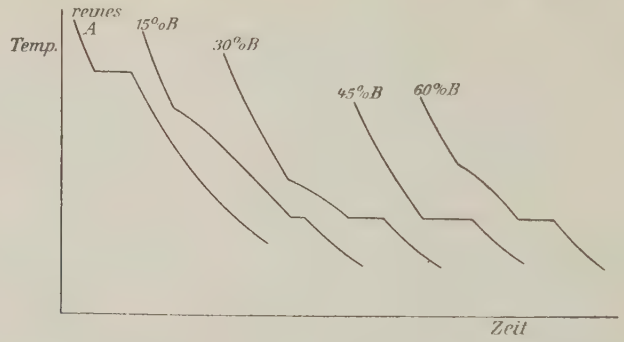


Fig. 31. Abkühlungskurven eines binären Systems einfachster Art.

Abkühlungskurven Fig. 31 zum Ausdruck, indem bei der Temperatur der anfangenden Kristallisation eine Verlangsamung der Abkühlung auftritt und bei der eutektischen Temperatur ein Haltepunkt. Wenn Unterkühlung ausgeschlossen ist, so erhält man in dieser Weise ein exaktes Bild des Gleichgewichtsdiagrammes; es wurde jedoch schon früher bemerkt, daß man besonders bei den Silikatschmelzen Abkühlungskurven nur mit großer Vorsicht anwenden darf. Auch bei den Erhitzungskurven müßte das Aufschmelzen des letzten Kristallrestes im Punkte a (Fig. 27) durch einen Knick sichtbar sein; in den allermeisten Fällen ist jedoch nur die eutektische Temperatur, nicht der Punkt a deutlich zu beobachten, so daß die Form der Ausscheidungskurven Fig. 27 nur selten genau festgestellt werden kann. Allerdings ist die Gestalt der Kurve meist nur von untergeordnetem Interesse im Vergleich zu der Lage der invarianten Punkte.

[1]) C. VAN EYK, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **10**, 1902, 859; Auszug in der Zeitschr. f. Kristall. **39**, 1903, 394.

Die Dauer der eutektischen Haltezeiten auf den thermischen Kurven ist der Menge des Eutektikums proportional. Daher wird ein schätzungsweise ermittelter Wert dieser eutektischen Haltezeiten in den Diagrammen oft durch nach unten aufgetragene vertikale Linien mitangegeben, wie dies z. B. in den Fig. 47—49 (s. u.) ersichtlich ist.

Unterkühlungen haben auf den Verlauf der primären Ausscheidung und der eutektischen Kristallisation wesentlichen Einfluß, insbesondere auch etwaige Unterschiede in der Kernzahl für die Komponenten. Bildet z. B. A weniger Zentren der Kristallisation als B, so setzt bei der Unterkühlung einer Schmelze mit etwas mehr A, als dem eutektischen Gemenge E entspricht, primäre Ausscheidung von B ein, und erst nachdem das Kristallisationsvermögen von A größere Werte als zu Beginn der Verfestigung erreicht hat, wird unter teilweiser Wiederaufzehrung der B-Kristalle eutektische Erstarrung stattfinden [1]). Solche Erscheinungen beobachtet man z. B. bei der raschen Verfestigung von Schmelzen im System Kryolith-Korund (s. Abschn. C, Kap. IV, 1).

Kongruent schmelzende binäre Verbindungen. Besteht zwischen den Komponenten A und B eine chemische Verbindung A_mB_n, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen zu einer flüssigen Phase von derselben Zusammensetzung. In diesem Falle werden Schmelze und Verbindung oder auch der Schmelzvorgang selbst als kongruent bezeichnet (nach W. MEYERHOFFER).

2. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen auf bestimmte Temperatur teilweise, unter Bildung einer neuen festen Phase. Die Schmelze muß daher eine andere Zusammensetzung haben als die ursprüngliche Verbindung, sie ist mit letzterer inkongruent.

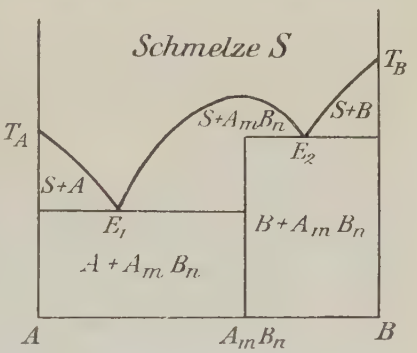


Fig. 32. Binäres System mit einer kongruent schmelzenden Verbindung.

Wir wollen zunächst den ersten Fall betrachten. Durch Zufügung der Komponente A oder B zu der Verbindung A_mB_n wird deren Schmelzpunkt erniedrigt wie bei den Komponenten selbst. Ist die Verbindung in der Schmelze undissoziiert, d. h. sind keine Moleküle A oder B darin vorhanden, so verhält sich die jeweils zugesetzte Komponente wie ein Fremdkörper, und es gilt für die Schmelzpunktserniedrigung die VAN'T HOFFsche Formel (S. 85). In diesem Fall bilden die Ausscheidungskurven von A_mB_n aus der A-reicheren bezw. B-reicheren Schmelze einen Knick beim Schmelzpunkt der reinen Verbindung. Meist findet jedoch in der Schmelze eine Dissoziation $A_mB_n \rightleftarrows A + B$ statt, und die Zufügung von A oder B zu A_mB_n ruft alsdann nur eine stetige Änderung der Zusammensetzung der Schmelze

[1]) Vgl. G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1921, S. 149.

hervor. Entsprechend muß die Ausscheidungskurve für A_mB_n in diesem Falle ein stetiges Maximum[1]) bei der Zusammensetzung A_mB_n durchlaufen (Fig. 32). Verhindert man durch schnelles Arbeiten die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes in der Schmelze, so muß der Schmelzpunkt der Verbindung anders ausfallen als im Falle des völlig erreichten Gleichgewichtes. Deshalb ist bei träge schmelzenden Silikaten die statische Methode der Schmelzpunktsbestimmung (S. 9) zuverlässiger als diejenige der Erhitzungskurven. Eine genaue systematische Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus ist noch nicht ausgeführt worden.

Für die Abrundung des Maximums gibt es alle möglichen Abstufungen, je nach der Stabilität der Verbindung im geschmolzenen Zustande. Lehrreich ist in dieser Hinsicht das Verhalten des Systems SO_3—H_2O, wo die Verbindung 1 : 1, also H_2SO_4, eine scharfe Spitze im Diagramm ergibt, während das Maximum für $SO_3 \cdot 2\,H_2O$ ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) abgerundet ist[2]). Desgleichen hat im System CaO-SiO_2 die Kristallart α-$2\,CaO \cdot SiO_2$ ein scharfes, α-$CaO \cdot SiO_2$ ein stetiges Temperaturmaximum (s. Abschn. B, 2).

Die relative Höhe der Schmelztemperatur einer Verbindung gegenüber derjenigen der Komponenten hängt mit dem Betrage der Bildungswärme der Verbindung zusammen, wie dies G. TAMMANN gezeigt hat; Verbindungen mit großer Bildungswärme schmelzen höher als die Komponenten, solche mit geringer Bildungswärme bei etwa derselben Temperaturhöhe.

Bestimmung der invarianten Punkte des Diagrammes. Auch in verwickelteren Systemen, wo die beiden Komponenten womöglich mehrere Verbindungen und daher auch mehrere invariante Punkte (Eutektika, Schmelzpunkte) bilden, ist besonders deren Lage von Interesse. Sie bilden gewissermaßen das Gerüst des Gleichgewichtsdiagrammes, während die genaue Form der Ausscheidungskurven meist nur von untergeordneter Bedeutung ist. Zur Bestimmung der Abszissen (Zusammensetzung) der invarianten Punkte ist das Meldometer von JOLY[3]), das aus einem elektrisch heizbaren Streifen Platin oder Iridium besteht, sehr nützlich. Man stellt eine Reihe von Mischungen der Komponenten durch Zusammenschmelzen her und legt kleine Proben dieser Gemenge nebeneinander auf den Streifen. Während des Erhitzens werden die Proben mikroskopisch beobachtet. Die eutektischen Mischungen schmelzen zuerst, kongruent schmelzende Verbindungen bei den höchsten Temperaturen[4]). Im übrigen geschieht die Bestimmung des Diagramms thermisch und statisch nach den schon angegebenen Methoden. Weil die bei maximaler Temperatur schmelzenden Mischungen im allgemeinen stöchiometrischen Verbindungen

[1]) Einen Beweis dafür s. bei VAN'T HOFF, Vorlesgn. üb. theoret. u. phys. Ch. I, 64—67; s. a. STORTENBEKER, Zeitschr. f. phys. Ch. **10**, 1892, 194.

[2]) R. KNIETSCH, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 1901, 4100; s. a. im System J—Cl, bei VAN'T HOFF, l. c. I, S. 68.

[3]) J. JOLY, Proc. Roy. Acad. Dublin **2**, 1891, 38.

[4]) Vergl. A. L. DAY c. s. TSCHERM Min. Mitt. **26**, 1907, 185 (Die Kalkkieselreihe der Mineralien).

entsprechen, läßt sich die Zusammensetzung derselben ohne chemische Analyse einfach aus dem Diagramm ablesen. Man hat daher die Untersuchungen der Kristallisationsgleichgewichte von diesem Gesichtspunkte aus als thermische Analyse bezeichnet (G. TAMMANN).

Inkongruent schmelzende Verbindungen. Erhitzt man Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ auf ca. 50°, so bildet die Masse eine klare einheitliche Schmelze. Dagegen schmilzt Glaubersalz, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, bei ca. 32° unter Abspaltung von festem anhydrischem Natriumsulfat zu einer trüben Schmelze. Aus diesem Beispiel geht der Unterschied des kongruenten und inkongruenten Schmelzens deutlich hervor[1]). In Fig. 33 ist EU die Löslichkeitskurve der Verbindung A_mB_n. Bei t_u spaltet sich die Verbindung in die Lösung U und B_{fest}. Hier besteht also das Gleichgewicht $A_mB_{n\,fest} \rightleftarrows$ Lösung $U + B_{fest}$.

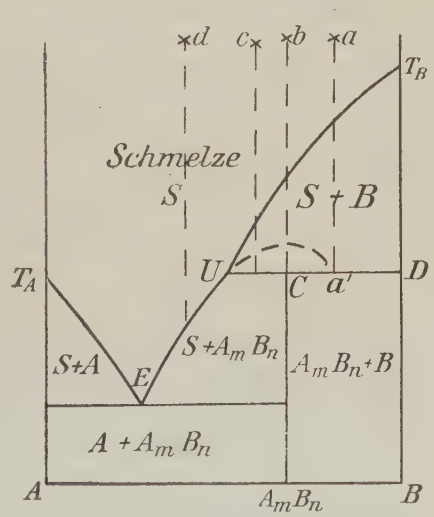


Fig. 33. Binäres System mit einer inkongruent schmelzenden Verbindung.

Die Kurve UT_B stellt die Löslichkeits- oder Ausscheidungskurve der Komponente B bis zu ihrem Schmelzpunkte dar. Eine Schmelze a läßt bei der Abkühlung die Komponente B auskristallisieren und durchläuft die zugehörige Ausscheidungskurve bis zum Punkte U. Bei tieferer Temperatur ist B neben der Schmelze nicht stabil, und es muß eine Bildung von A_mB_n aus der Komponente B und der Lösung U stattfinden. Solange die drei Phasen (Lösung U, A_mB_n und B) vorhanden sind, bleibt die Temperatur genau wie im Eutektikum konstant trotz der Wärmeabfuhr: das System ist in diesem sog. Übergangspunkte invariant bei gegebenem Druck. Die Reaktion im Übergangspunkt bei Wärmeabfuhr lautet:

$$\text{Lösung } U + B_{fest} \longrightarrow A_mB_{n\,fest}, \qquad (1)$$

und zwar entsprechend der Schwerpunktsbeziehung

$$CD/UD \text{ g Lösung } U + UC/UD \text{ g } B_{fest} = 1 \text{ g } A_mB_n.$$

Die Reaktion verläuft solange, bis eine der beiden in der Formel (1) linksstehenden Phasen aufgebraucht ist. Aus der Abszisse (Zusammensetzung) der ursprünglichen Schmelze geht, wiederum an Hand des Schwerpunktsprinzips, unmittelbar hervor, welche Phasen nach der Reaktion bei der Temperatur t_u übrigbleiben: der Komplex a bezw.

[1]) Für den Vorlesungsversuch bringe man am besten 2 Reagenzröhren mit den beiden Salzen in ein heißes Wasserbad.

a′ liegt zwischen den Punkten C und D, muß daher aus der Verbindung A_mB_n und der Komponente B und zwar im Verhältnis a′D von A_mB_n zu a′C von B bestehen, die Lösung U ist mithin am ehesten bei der unter (1) angegebenen Umsetzung verbraucht. Bei der obigen Ableitung ist vorausgesetzt, daß B nicht von der neugebildeten Verbindung A_mB_n überkrustet und somit der Reaktion mit der Lösung entzogen wird. Praktisch kommen derartige „Ungleichgewichte" sehr häufig vor, doch wird es unter günstigen Umständen gelingen, durch thermische Exposition auf Temperaturen in der Nähe des Übergangspunktes die endliche Einstellung des Gleichgewichtspunktes dennoch zu erreichen.

Die Schmelze b entspricht der Zusammensetzung A_mB_n, und es sind daher die Phasen Lösung U und festes B, gerade im richtigen Verhältnis für die Reaktion (1) vorhanden, so daß im Falle des idealen Gleichgewichts unterhalb des Übergangspunktes nur homogenes A_mB_n resultiert. Die Schmelze c endlich ergibt nach der Reaktion im Übergangspunkte A_mB_n + Rest der Lösung U, der dann unter Abscheidung von neuem A_mB_n die eutektische Zusammensetzung erreicht. Die Erstausscheidung einer Schmelze d ist bereits die Verbindung A_mB_n.

Natürlich kann der Übergangspunkt anstatt für A_mB_n und Komponente B etwa auch für A_mB_n und eine andere Verbindung A_oB_p bestehen.

Wir sehen, daß in dem Fall inkongruent schmelzender Verbindungen, wie sie bei den Mineralien vielfach vorkommen (z. B. Granat, Klinoenstatit), ein Grund für die Resorption erstausgeschiedener Bestandteile des Magmas vorliegt. Was für binäre Systeme gilt, findet sich bei den Mehrstoffsystemen in erhöhtem Maße und mit größerer Mannigfaltigkeit wieder.

Eine Verschiebung der Ausscheidungskurve E_2T_B in Fig. 32 nach links über das Maximum hinweg führt den Fall des kongruenten Schmelzens in denjenigen des inkongruenten über. Der Unterschied der beiden Erstarrungstypen kann daher als ein lediglich gradueller bezeichnet werden, wenn auch die Erscheinungen bei der Abkühlung wesentlich verschieden sind. Die instabile Fortsetzung von EU in Fig. 33 führte oberhalb zu einem Maximum, das demnach als ein „verdecktes Maximum" bezeichnet werden kann (nach G. TAMMANN).

Schon durch eine Änderung des Drucks könnte ein verdecktes Maximum unter Umständen in ein freies Maximum übergehen und umgekehrt. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Knick der Kurven UE und UT_B in Fig. 33 immer derart liegen muß, daß die instabile Verlängerung der Kurven in ein heterogenes Gebiet eintritt. Daraus folgt: die Löslichkeit einer instabilen Phase in einer anderen Komponente ist immer größer als diejenige der stabilen Phase.

3. Die genetische Bedeutung des Eutektikums

Der Begriff des Eutektikums hat sich für das Verständnis minerogenetischer und petrologischer Vorgänge als überaus fruchtbar erwiesen.

In erster Linie gilt dies für die Ausscheidungsfolge der Mineralien in den Gesteinen. Bekanntlich hat H. ROSENBUSCH[1]) für die Reihenfolge der Ausscheidungen eine allgemeine Regel aufgestellt. Es kristallisieren nach dieser aus dem Magma nacheinander aus:

1. Einige accessorische Gemengteile wie Phosphate, Eisenerze, Spinellide, Zirkon, Titanit, Perowskit usw. (Apatit und Erze).

2. Mg- und Fe-, etwas später Mg-Ca- und Fe-Ca-Silikate, wie Olivin, Biotit, Amphibole, Pyroxene, usw.; Orthosilikate gehen den Metasilikaten voraus (farbige Silikate).

3. Kalkhaltige, Kalkalkali- und Alkalisilikate nach abnehmender Basizität, so daß der basische Anorthit vor den anderen Feldspaten erscheint usw. (farblose Silikate).

4. Quarz.

Die Zahl der Ausnahmen von dieser Regel ist sehr groß. Ein Blick auf Fig. 27 zeigt, daß eine derartige Regel eine generelle Bedeutung nicht besitzen kann, wenn sie auch als Erfahrungssatz von weittragender Bedeutung ist. Weist ein binäres Magma nahezu eutektische Zusammensetzung auf, so genügt eine geringe Schwankung der Zusammensetzung, um bald die eine Komponente, bald die andere zuerst auskristallisieren lassen. Die Einsprenglinge wechseln in diesem Falle, während die Grundmasse dieselbe bleibt. Hat andererseits ein binäres Magma ungefähr die Zusammensetzung eines Maximums der Erstarrungskurve (Fig. 32), so könnte durch eine geringe Schwankung der Zusammensetzung an Stelle der Grundmasse E_1 die Grundmasse E_2 auftreten, während die Einsprenglinge in diesem Falle dieselben blieben. Eine Umkehrung der Reihenfolge der Ausscheidung ist z. B. beim Diabas und Melaphyr zu beobachten. Meist ist (in den ophitisch gefügten Vertretern dieser Gesteinsgruppe) Plagioklas vor Augit gebildet, aber in anderen Fällen bildet der Augit die Einsprenglinge, und der Plagioklas tritt nur in der Grundmasse auf (Augitporphyrit). Es ist wahrscheinlich, daß diese Gesteine ungefähr einem Eutektikum entsprechen.

Schon bei den ersten Anwendungen physikalisch-chemischer Betrachtungsweisen auf mineralogische und petrologische Fragen hat man in dem Eutektikum die Grundlage zu einer natürlichen Systematik der Gesteine erblickt. Besonders hat G. F. BECKER[2]) diesen Gedanken klar ausgesprochen. Bisher fehlen noch die experimentellen Daten zu einer Durchführung einer solchen Einteilung der Gesteine. Vermutlich wird das natürliche System die jetzt gültige, auf der stofflichen Zusammensetzung der Gesteine beruhende Systematik nicht verdrängen, jedenfalls wird aber bei einer genetischen Einteilung die Zusammensetzung des Magmas in bezug auf die möglichen Eutektika maßgebend sein. Es ist nach J. H. L. VOGT nicht unwahrscheinlich, daß die beiden häufigsten der uns zugänglichen Gesteinstypen, der saure granitische und der basische gabbroidal-basaltische, nahezu eutektische Zusammensetzung hätten, also wie er sich ausdrückt, „anchieutektischen" Charakter besäßen. Diese Schmelzreste eines ursprünglichen großen

[1]) H. ROSENBUSCH, Elem. d. Gesteinslehre, 3. Aufl. 1910, 45.

[2]) G. F. BECKER, 21. Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. III, 1901, 519.

Magmas wären dann durch den Druck des Hangenden und tektonische Kräfte in der Richtung des Druckgefälles, also nach der Erdoberfläche zu, an die uns zugängliche Oberfläche der Lithosphäre gepreßt und dort verfestigt worden. Den anchieutektischen Gesteinstypen stellte Vogt die durch Differentiation entstandenen „anchi-monomineralischen" gegenüber[1]).

Die eutektische Struktur. Es war Gegenstand vieler Besprechungen[2]), daß eine deutliche „eutektische Struktur" (Erstausscheidung und eutektische Grundmasse) wie sie im metallographischen Präparat oft so hervorragend entwickelt ist, bei den Mineralassoziationen der Tiefengesteine fehlt. Bei den Oberflächengesteinen ist bekanntlich meist ein deutlicher Unterschied zwischen den Einsprenglingen und der Grundmasse vorhanden[3]). Bei den letzteren waren jedoch eine Anzahl von Ursachen gleichzeitig wirksam gewesen, welche die Struktur des Gesteins beeinflussen: die Druckentlastung beim Erguß, der Verlust an flüchtigen Bestandteilen, der plötzliche Übergang von einer sehr langsamen zu einer verhältnismäßig schnellen Abkühlung, die mit letzterer zusammenhängende Unterkühlung usw. Wo eine Stetigkeit der äußeren Umstände und der Gleichgewichte fehlt, und der für viele porphyrische Gesteine so bezeichnende „Hiatus" der Mineralbildung sich bemerkbar macht, muß auch die Deutung der Erscheinungen vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre mehr oder weniger versagen.

Jedes kleinste Volumenelement einer binären eutektischen Schmelze sollte, wie es bei den Metallegierungen sich wohl beobachten läßt, die beiden festen Phasen gleichzeitig auskristallisieren lassen, was eine möglichst innige Berührung derselben bedingt. Die maximale Berührungsfläche entsteht, wenn die beiden Phasen in langgestreckten Individuen ausgebildet sind. Eine Stäbchenstruktur des Eutektikums ist auch tatsächlich in Metallegierungen und in Systemen mancher Salze häufig ausgebildet[4]). Daß bei den Gesteinen eine solche Struktur keineswegs vorherrscht, wird wohl folgenden Grund haben: Bei der äußerst langsamen Abkühlung der Tiefenmagmen ist eine erhebliche Unterkühlung unwahrscheinlich, und die Kernzahl (S. 28) kann daher nur sehr gering sein, wenn auch für die Entstehung von Kristallisationszentren ein gewisses Maß von Unterkühlung notwendig ist. Die wenigen Kerne wachsen nach allen Richtungen, indem durch Diffusion in der Schmelze neue Substanz herbeigeführt wird, bis eine gegenseitige Berührung dem weiteren Wachstum ein Ziel setzt. Dieser Vorgang unter Diffusion

[1]) S. a. N. L. Bowen, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 23—50. J. H. L. Vogt, Vidensk. Selsk. Skrift. Christiania, math. natv. Kl. 1918.

[2]) Vergl. F. Rinne, Fortschr. d. Min. **1**, 1911, 211; A. Harker, The Natural History of Igneous Rocks, London 1909 usw.

[3]) Über die Struktur und Textur der Eruptivgesteine s. den Aufsatz von L. Milch, Fortschr. d. Min. **2**, 1912, 163—207.

[4]) R. Vogel (Zeitschr. f. anorg. Ch. **76**, 1912, 425) wies nach, daß die gewöhnliche Annahme eines lamellaren Gefüges für die Eutektika nicht zutrifft.

wurde von F. RINNE[1]) als Sammelkristallisation bezeichnet. Die geringe Kernzahl zusammen mit der Sammelkristallisation bedingt somit die körnige Struktur der Tiefengesteine.

Je größer die Kernzahl ist, umso geringer muß die Korngröße ausfallen. Weil die Kernzahl mit schnellerer Abkühlung der Schmelze zunimmt, so wird auch an den Stellen des größeren Wärmeflusses vom Magma zum Nebengestein die geringere Korngröße auftreten. Die Beziehung von Wärmefluß und Korngröße wurde unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen von A. C. LANE[2]) mathematisch berechnet und an natürlichen Vorkommnissen geprüft.

4. Isomorphie und Mischkristallbildung.

Zwei Körper sind im engsten Sinne isomorph, wenn die drei nachfolgenden Kriterien erfüllt sind:

1. übereinstimmende chemische Zusammensetzung;
2. übereinstimmende Kristallform;
3. Fähigkeit zur Mischkristallbildung.

Im Laufe der Zeit hat es sich herausgestellt, daß diese Merkmale zwar in großen Zügen den Begriff der Isomorphie definieren, daß aber mannigfache Abweichungen vorkommen. Dadurch ist dieser Begriff etwas schwankend geworden, was aber mehr für die Nomenklatur als für die Deutung der Tatsachen Schwierigkeiten bereitet. Über die beiden ersten Kriterien liegen ausgedehnte mineralogische Erfahrungen vor, die sehr vollständig von A. ARZRUNI[3]) gesammelt wurden. Die Untersuchungen über die Bildung von Mischkristallen aus der Schmelze und aus wäßrigen Lösungen sind neueren Datums. Ausführliche Monographieen über den Begriff der Isomorphie veröffentlichten B. GOSSNER[4]) und C. HLAWATSCH[5]).

[1]) F. RINNE und H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. Festbd. 1907, 252; TSCHERM. Min. Mitt. **27**, 1908, 395.

[2]) A. C. LANE, Bull. Geol. Soc. Amer. **8**, 1896, 402. Ein ausführliches Referat über die Arbeit von LANE findet sich in H. ROSENBUSCH's Elementen der Gesteinslehre, 3. Aufl. 1910, S. 67 ff., eine weitere Anwendung und Besprechung bei F. E. WRIGHT (Geol. Surv. of Michigan, Ann. Rep. 1908, 361) in seiner Untersuchung über die Intrusivgesteine von Mt. Bohemia, Mich. — J. KÖNIGSBERGER (Zentr.-Bl. f. Min. 1907, 200), H. POOLE (Phil. Mag. **24**, 1912, 45; **27**, 1914, 58) u. a. machten Angaben über die Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen.

[3]) A. ARZRUNI, Beziehungen zwischen physikal. Eigensch. u. chem. Zusammensetzg. der Körper, Braunschw. 1893. Vergl. auch P. GROTH, Einleitg. in die chem. Kristall. Leipzig 1904.

[4]) B. GOSSNER, Zeitschr. f. Kristall. **44**, 1908, 417.

[5]) C. HLAWATSCH, Zeitschr. f. Krist. **51**, 1912, 417; s. a. C. VIOLA, Atti d. R. Accad. d. Lincei, Rom [5], **26**, 1917, I, 195. Besonders tiefgründig erörterte G. TAMMANN (Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 232 ff.) die Gültigkeit des MITSCHERLICHschen Postulates (1) an metallischen Mehrstoffsystemen.

Zu 1. Die übereinstimmende chemische Zusammensetzung in isomorphen Körpern äußert sich darin, daß entweder der basische oder der saure Bestandteil der Moleküle eine chemische Verwandtschaft aufweist, und der Typus der Verbindung bei beiden Körpern übereinstimmt. Oft ist die Verwandtschaft im periodischen System der Elemente begründet, wie bei den Reihen K, Rb, Cs, oder Cl, Br, J („eutropische Reihen" nach G. LINCK[1])); in ganz besonders wichtigen Beziehungen stehen auch z. B. das Fluor und die Hydroxylgruppe zueinander (so in Topas, in den Glimmern usw.). Häufig kommen jedoch auch recht auffallende Abweichungen von dem periodischen System vor, so etwa bei Sr, Ba, Pb oder bei Mg, Fe, Mn.

Solche verwandten Bestandteile haben im allgemeinen die Fähigkeit, sich in wechselnden Mengen gegenseitig in den Verbindungen zu vertreten, ohne daß dadurch die Homogenität des festen Körpers verloren ginge. Homogene feste Körper von wechselnder Zusammensetzung und kontinuierlich veränderlichen physikalischen Eigenschaften nennen wir Mischkristalle oder feste Lösungen (nach LECOQ DE BOISBAUDRAN, 1886, und VAN'T HOFF). Hierbei hat sich nun ein wichtiger Erfahrungssatz gezeigt: zwei Elemente oder Radikale können sich umso vollständiger isomorph vertreten, je größer der gleichbleibende Teil des Moleküles ist.

Diese als Massenisomorphismus (nach PENFIELD) bezeichnete Erscheinung findet bei gesteinsbildenden Mineralien oft ihren Ausdruck: Eisenspinell (Hercynit), $FeO \cdot Al_2O_3$, und Magnetit, $FeO \cdot Fe_2O_3$, bilden nur in sehr geringem Grade Mischkristalle (s. Abschn. B, 2) während Tonerde und Eisenoxyd sich im Kalkgranat, $3\,CaO \cdot (Al\,Fe)_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ in allen Verhältnissen isomorph vertreten können; Quarz und Rutil ergeben auch nicht spurenweise Mischkristalle, während im Titanaugit der tephritischen Gesteine sowie in Melanit größere Mengen von Titan in isomorpher Vertretung des Siliciums aufgenommen werden können, usf. Es sei an dieser Stelle doch immerhin auch die Möglichkeit erwähnt, daß in Melanit das Titan als Ti_2O_3 Vertreter des Eisenoxydes sein könnte, wie dies im Turmalin von E. A. WÜLFING und K. BECHT[2]) wahrscheinlich gemacht wurde.

Zu 2. Isomorphe Körper besitzen eine nahezu übereinstimmende Kristallform. Gewisse Änderungen in den Winkeln und Kristallelementen treten auf, wenn ein Element in einer Verbindung durch ein anderes isomorph ersetzt wird[3]). Zur Charakterisierung dieser verhältnismäßig kleinen Änderungen führte P. GROTH im Jahre 1870

[1]) G. LINCK, Grundr. d. Krist. 1913, 246; s. a. P. GROTH, l. c. S. 54. Über die Untersuchungen der Schüler von G. LINCK s. z. B. Jenenser Dissertationen der Jahre 1898 ff., besonders diejenige von A. EPPLER, Zeitschr. f. Krist. **30**, 1899, 118; G. LINCK ebenda S. 608; E. GÜNTHER. Dissert. Jena 1908, J. BEHR, N. Jahrb. f. Min. **1903**, I, 135.

[2]) Sitzges.-Bericht. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Math. natw. Kl. **1913**, Abh. 20; K. BECHT, Diss. Heidelb. 1913.

[3]) S. dazu F. ZAMBONINI, Compt. rend. **162**, 1916, 835. Von einer Additivität der Kristallwinkel an Mischkristallen kann keine Rede sein (vgl. F. RINNE, Zentr.Bl. f. Min. **1916**, 361).

den Begriff der Morphotropie ein. Unter Morphotropie versteht man mithin den Grad der geometrischen Änderung beim isomorphen Ersatz von Bestandteilen eines Moleküles. Um die morphotrope Änderung der kristallographischen Achsenlängen näher festzustellen, wurden die topischen Parameter eingeführt (nach F. BECKE und W. MUTHMANN). Unter den topischen Parametern $\chi\ \psi\ \omega$ eines Kristalls versteht man die Kanten eines Parallelepipeds, das von den drei Pinakoiden {100}, {010} und {001} begrenzt wird, und dessen Inhalt gleich dem Molekularvolumen (= spezifisches Volumen × Molekulargewicht) ist. Das Molekularvolumen enthält unter allen Umständen eine gleiche Zahl von Molekülen, die topischen Parameter geben daher auch ein relatives Maß für die Dimensionen des einem einzigen Molekül zur Verfügung stehenden Volumens. Die der Morphotropie zugrunde liegende Änderung der Struktur- und Gitterkonstanten sowie der topischen Parameter bezeichnete A. JOHNSEN[1]) als Topotropie.

Die Formeln, nach denen die topischen Parameter aus den gewöhnlichen Achsenverhältnissen a : b : c abgeleitet werden, finden sich z. B. bei P. GROTH, Einleitg. in die Chem. Kristallogr. 1904. Weil die topischen Parameter bei der Deutung der Isomorphieverhältnisse gesteinsbildender Mineralien bislang nur geringe Verwendung gefunden haben, sollen diese Beziehungen hier nicht näher ausgeführt werden.

Eine übereinstimmende Kristallform tritt bei vielen Stoffen auf, die keineswegs als isomorph angesprochen werden können. Abgesehen davon, daß die regulär kristallisierten Körper doch nicht alle isomorph sein können, kommen in der Natur bestimmte Kristallbautypen häufig vor, ohne daß Isomorphie der Träger dieser Formen damit verknüpft ist, eine Erscheinung, welche nach F. RINNE[2]) als Isotypie bezeichnet wird.

Schließlich sei noch die Frage hervorgehoben, ob zwei Körper, die eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander bilden, auch notwendig derselben Symmetrieklasse angehören müssen. Das Bestehen der 32 gesonderten Symmetrieklassen sollte einen stetigen Übergang von der einen Klasse zu einer anderen ausschließen. Werden Fälle angetroffen, wo ein solcher Übergang vorzukommen scheint[3]), wie etwa zwischen dem regulär-hexakisoktaedrischen Steinsalz und dem pentagonikositetraedrischen Sylvin, in ihrer α-Mischkristallbildung aus der Schmelze[4]) (s. u.), so wäre eine vorhergehende umkehrbare Um-

[1]) S. A. JOHNSEN, Die Naturwiss. **6**, 1918, 487; dort eine vorzügliche Darstellung des GROTH'schen Werkes.

[2]) S. z. B. F. RINNE, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie, Berlin 1921, S. 57ff.

[3]) Über einen merkwürdigen Fall der kontinuierlichen Mischbarkeit eines monoklinen Salzes mit einem rhombischen im System Thallium-Kaliumnitrat berichtet J. HARBETTE, Compt. rend. **140**, 1905, 1649; s. dazu auch A. SMITS, Zeitschr. f. phys. Ch. **89**, 1915, 257.

[4]) N. S. KURNAKOW und S. F. SCHEMTSCHUCHNY, Zeitschr. f. anorg. Ch. **52**, 1907, 186.

wandlung einer der beiden Komponenten am wahrscheinlichsten. Beim Beispiel Sylvin-Steinsalz hat man eine solche Umwandlung freilich noch nicht feststellen können.

Nach F. RINNE[1]) hat man sich in solchen Fällen vorzustellen, daß die Intensität der physikalisch-chemischen Verknüpfung der Teilchen z. B. von KCl und NaCl im anisotropen Raumgitter eine Temperaturfunktion ist, so daß die bei sinkenden Wärmegraden entstehenden Entmischungserscheinungen (s. u. Kap. 6) lediglich der Ausdruck einer abnehmenden Attraktion der Massenteilchen wäre. Es ist bemerkenswert, daß gerade im Fall des Systems KCl-NaCl auch bei niederer Temperatur die vorhandenen „chemischen Attraktionsfelder" sich im Zustandekommen von Parallelverwachsungen äußern[2]).

Zu 3. Mischkristallbildung. Besonders durch die Schmelzuntersuchungen bei hoher Temperatur hat es sich herausgestellt, daß nicht nur isomorphe, sondern auch chemisch sich fernstehende Körper miteinander Mischkristalle (feste Lösungen) zu bilden vermögen. Im allgemeinen wird chemische und kristallographische Übereinstimmung der Komponenten auch das Entstehen von Mischkristallen begünstigen, aber für den umgekehrten Fall fehlt es auch nicht an Beispielen. So kann der hexagonale Nephelin den triklinen Anorthit zu einem erheblich höheren Betrage in fester Lösung aufnehmen als der trikline Carnegieit es vermag (s. Abschn. B, 2). Bei der Bildung von Mischkristallen aus der Schmelze wird daher neuerdings auf die Isomorphie der Komponenten kaum mehr viel Gewicht gelegt. Eine lückenlose Reihe von Mischkristallen wird jedoch meist nur bei Körpern derselben Symmetrieklasse anzutreffen sein (s. o.); und nach den Untersuchungen von M. HASSELBLATT[3]) wird nur in diesem Falle eine typische „Impfwirkung" (vgl. S. 31) eines isomorphen Stoffes auf die unterkühlte Schmelze der betreffenden Kristallarten wechselseitig eintreten können.

Die bekannten „anomalen" Mischkristalle von Eisenchlorid und Salmiak untersuchte A. RITZEL[4]) und fand, daß ihre Zusammensetzung stark von dem Übersättigungsgrad der Lösungen abhängt, aus denen sie kristallisierten. — Über die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Mischungen s. spezielle Untersuchungen von M. HASSELBLATT[5]).

Die Kristallisation von Mischkristallen aus einer binären Schmelze kann nach fünf verschiedenen Haupttypen stattfinden, wie H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM[6]) auseinandergesetzt hat. Diese Typen sind in Fig. 34—38 dargestellt; Fig. 34 gilt für den einfachsten Fall, daß die Erstarrungskurve $T_A b T_B$ stetig von T_A nach T_B fällt. Mit jeder

[1]) F. RINNE, Die Krist. a. Vorbild. d. feinbaul. Wesens d. Mater. 1921, S. 54f.
[2]) F. RINNE, Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 577.
[3]) M. HASSELBLATT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **89**, 1914, 53.
[4]) A. RITZEL, Chem. d. Erde **1**, 1915, 9—48, 270—293; s. dazu insbesondere auch A. JOHNSEN, N. Jahrb. f. Min. **1903**, II, 93; P. GAUBERT, Bull. soc. franc. de Min. **38**, 1915, 149; Compt. rend. **167**, 1918, 491; O. LEHMANN, N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 109.
[5]) M. HASSELBLATT, Zeitschr. f. phys. Ch. **83**, 1913, H. 1; Dissert. Gött. 1913.
[6]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 1899, 385.

Schmelze ist ein Mischkristall bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht: die Schmelze (z. B. b) ist an dem Mischkristall (c) gesättigt. So ergibt sich zur Schmelzkurve $T_A b T_B$ eine Mischkristallkurve $T_A c T_B$, indem zwischen den zusammengehörigen Punkten der beiden Kurven immer horizontale Verbindungslinien die koexistierenden isotropen und anisotropen Phasen angeben. Wo eine stetige Kurve zwei Punkte verbindet, ist mathematisch auch unter Umständen ein Maximum oder ein Minimum zu erwarten[1]). Besonders das Minimum (Fig. 35) ist auch häufig beobachtet worden, während der Fall des Maximums (Fig. 36) nur selten angetroffen worden ist (so in den Systemen K_2SO_4-$SrSO_4$ und K_2SO_4-$BaSO_4$)[2]). Im Minimum und Maximum, allgemein dort, wo eine horizontale Tangente auftritt, müssen sich die beiden Kurven für die Schmelze und die Mischkristalle berühren, wie dies von W. Gibbs allgemein thermodynamisch bereits bewiesen wurde. Mithin erstarrt eine Schmelze

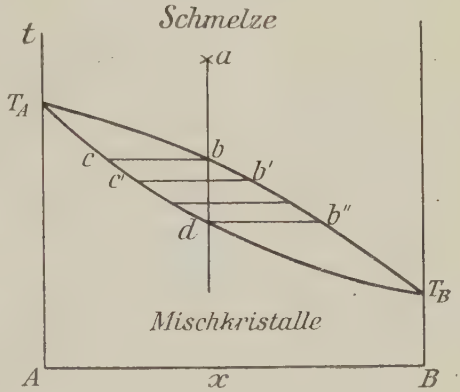


Fig. 34.
Binäre lückenlose Mischkristallbildung.

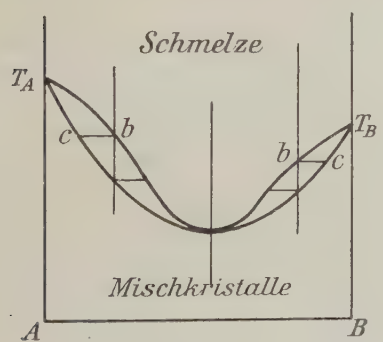


Fig. 35.
Binäre lückenlose Mischkristallbildung mit Schmelzpunktsminimum.

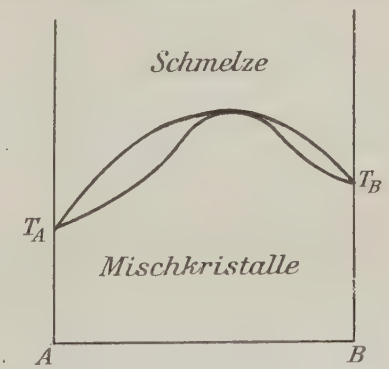


Fig. 36.
Binäre lückenlose Mischkristallbildung mit Schmelzpunktsmaximum.

[1]) Die von R. Ruer (Zeitschr. f. phys. Ch. **59**, 1907, 1; Metallogr. 1909, S. 174) besprochene Möglichkeit des Vorkommens eines Wendepunktes mit horizontaler Tangente in der Schmelz- und Mischkristallkurve tritt nur unter ganz besonderen Voraussetzungen auf und ist daher dem Maximum oder Minimum der Kurven nicht als gleichberechtigter besonderer Typus an die Seite zu setzen.

[2]) W. Grahmann, Dissert. Leipzig, 1913, S. 25, 37; ferner einen besonders schönen Fall im System $CaCO_3$-Na_2CO_3 s. bei P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 286.

von der Zusammensetzung des Minimums oder Maximums zu Mischkristallen von der gleichen Zusammensetzung und bei konstanter Temperatur, also analog einem einheitlichen chemischen Individuum, ohne deshalb eine Verbindung zu sein.

Die Schmelze a (Fig. 34) muß unter der Voraussetzung, daß Unterkühlungen ausgeschlossen sind, bei der Temperatur von b die Mischkristalle c auskristallisieren lassen. Die Zusammsetzung der Schmelze ändert sich infolgedessen zu b′, b″ usw., mit welchen Schmelzen die ursprünglich ausgeschiedenen Mischkristalle nicht mehr im Gleichgewicht sein können. Letztere müssen daher ebenfalls ihre Zusammensetzung kontinuierlich ändern. Diese eine Diffusion im festen Zustande erfordernde Änderung findet namentlich bei den Silikaten meist nur mangelhaft statt. Der Mischkristall c′ überkrustet nämlich die ursprüngliche Ausscheidung c, und die eintretende „fraktionierte Kristallisation" äußert sich alsdann in einem ausgeprägten Zonenbau (einer „isomorphen Schichtung") der Mischkristalle, wie dieser beim Plagioklas, Augit, Turmalin, Granat allgemein bekannt ist[1]). Der Zonenbau scheint sich auch durch eine nachträgliche starke Erhitzung oberhalb der Temperatur des mutmaßlichen Entstehens im Gestein nicht auszugleichen, wie es bei Metall-Legierungen mit Zonarstruktur doch oft der Fall ist[2]). Überhaupt zeigt die Erfahrung, daß die Diffusion im festen Zustande bei den Silikaten und Silikatgläsern äußerst gering ist, während sie bei den Metallen in der Regel viel leichter vor sich geht.

Bei solchen machte G. TAMMANN[3]) die Erfahrung, daß ihre Mischkristalle anormale Erscheinungen im allgemeinen weniger ausgeprägt zeigen als etwa Mischkristalle aus wäßrigen Lösungen, welche R. BRAUNS ausführlich untersucht hat[4]). Die von dem letzteren Autor beobachteten optischen Anomalien, welche er auf innere Spannungszustände bezog, deutet TAMMANN als Folge einer anomalen Molekül-

[1]) Eine abweichende Art von isomorpher Schichtung zeigt sich in den Anwachspyramiden und in der Sanduhrstruktur, wie sie besonders beim Augit auftritt. Hier wechselt nicht die Zusammensetzung der Lösung wie bei der Entstehung des Zonarbaus, sondern verschiedene Kristallflächen haben eine verschiedene Fähigkeit, aus derselben Lösung Bestandteile isomorph aufzunehmen. Oft kommt beim Augit gleichzeitig Zonarstruktur und Sanduhrstruktur vor. Über die künstliche Nachahmung der Sanduhrstrukturen an organischen Substanzen und Farbstoffen aus schmelzflüssigem Zustande kristallisiert, s. P. GAUBERT, Compt. rend. **172**, 1921, 1299—1301.

[2]) Vgl. F. RINNE, Fortschr. d. Min. **1**, 1911, 210; ähnliche Vorgänge finden sich auch beim Zementieren in der Hüttenkunde; vgl. a. G. BRUNI und D. MENEGHINI, Rendic. d. R. Accad. d. Lincei, Rom, **20**, I, 1911 (5a), 671; II, 927; sowie E. QUERCIGH, Atti d. R. Accad. d. sc. fis. e. mat. (2) **16**, Nr. 7, 1914. Ein Referat von E. RÜST s. in Die Naturwiss. **4**, 1916, 265.

[3]) G. TAMMANN, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Gött. math.-phys. Kl. **1917**, 226—235.

[4]) R. BRAUNS, Die opt. Anomalien d. Krist., Preisschr. d. JABLONOWSKYschen Ges. zu Leipzig, **29**, 1891, Nr. 11, 370 S.

verteilung der anisotropen festen Lösung, welche erst bei einer thermischen Exposition der Mischkristalle in ein Zustandsgebiet eines lebhaften „Platzwechsels", d. h. einer starken Diffusionsbewegung im festen Medium ausgeglichen werden kann (s. Ausführlicheres S. 110f.).

Findet der Ausgleich der Mischkristalle durch langsame Abkühlung und kräftiges Rühren vollständig statt, so geht die homogene Schmelze b schließlich in die homogene Mischkristallphase d von derselben Zusammensetzung über. Die darstellenden Punkte der Mischkristalle haben dabei die Strecke cd, die der Schmelzen die Strecke bb″ im Diagramm durchlaufen, und das Temperaturintervall der Erstarrung liegt zwischen b und d.

Bei der fraktionierten Kristallisation ist besonders bemerkenswert, daß das Erstarrungsintervall größer ist als im Falle der Bildung einheitlicher Mischkristalle, d. h. auch unterhalb der Temperaturen t_d (Fig. 34) ist noch Schmelze alsdann vorhanden. Die Theorie der fraktionierten Kristallisation weist große Ähnlichkeit mit derjenigen der fraktionierten Destillation[1]), z. B. von Gemischen von Wasser und Alkohol auf. Wir wollen hier nur ein konkretes Beispiel betrachten und nehmen dazu an, daß die Kurvenstücke bb″ und cd (Fig. 34) parallele Geraden seien und daß das Temperaturintervall bd in fünf gleiche Teile für fünf Mischkristallfraktionen verteilt ist. Entsprechend dem Schwerpunktsprinzip ist der Flüssigkeitsrest nach dem Auskristallisieren der ersten Fraktion 0,8 der ursprünglichen Menge der Schmelze, wenn wir diese als Einheit ansetzen. Der zweite Flüssigkeitsrest ist $0{,}8^2$, der dritte $0{,}8^3$ usw.; der Flüssigkeitsrest bei der Temperatur t_d ist gleich $0{,}8^5 = 0{,}33$. Hätten wir 10 Fraktionen an Stelle von nur 5 genommen, so wäre der Flüssigkeitsrest bei der Temperatur t_d $0{,}9^{10} = 0{,}35$, oder bei n Fraktionen $\left(\frac{n-1}{n}\right)^n$, im Grenzfalle für $n = \infty$: $1/e = 0{,}36788$ (e ist die Basis der natürlichen Logarithmen). Man sieht leicht ein, daß der letzte Schmelzrest erst bei T_B (Fig. 34) erstarrt, so daß also die letzte Fraktion der Mischkristalle nahezu die reine Komponente B darstellt. So sollte eine bis zu Ende geführte fraktionierte Kristallisation einer Schmelze von Plagioklas schließlich eine kleine Menge von fast reinem Albit ergeben.

Für die Beschaffenheit der Erstausscheidung in allen in Fig. 34—38 dargestellten Fällen gilt eine zuerst von D. KONOWALOW[2]) für die Destillation binärer Gemische ausgesprochene Regel, die sich auch auf Mischkristalle übertragen läßt und aus der Lage der Kurven in den Diagrammen unmittelbar ersichtlich ist: Die erstausgeschiedenen Mischkristalle enthalten stets einen Überschuß an derjenigen Komponente, deren Zufügung zu der Schmelze den Erstarrungspunkt der letzteren erhöht. Für den Fall Fig. 34 vereinfacht sich diese Regel: Die erstausgeschiedenen Mischkristalle enthalten einen Überschuß der höchstschmelzenden Komponente. Besonders bei den Plagioklasen hat die Regel von KONOWALOW Bestätigung gefunden[3]), insofern bei ihnen meist

[1]) Vgl. S. YOUNG, Fractional Distillation, London 1903; J. P. KUENEN, Theorie d. Verdampfg. u. Verflüssigg. v. Gemischen u. d. fraktion. Destill., Leipzig, 1906.

[2]) D. KONOWALOW, Wied. Ann. **14**, 1881, 48.

[3]) N. L. BOWEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **82**, 1913, 283. S. a. F. BECKE. TSCHERM. Min. Mitt. **17**, 1898, 98.

der Kern reicher an Anorthit ist als die Hülle, ebenso bei Olivin, dessen Kern magnesiumreicher als die äußeren Teile zu sein pflegt (vgl. Abschn. B, 2). In anderen Fällen fehlt uns noch oft die Kenntnis des Zustandsdiagrammes.

Für die lückenhafte Mischkristallbildung zweier isomorpher Körper gelten zwei Typen von Schmelzdiagrammen, von denen der erste (Fig. 37) sich dem einfachen eutektischen Schema unmittelbar anschließt. An Stelle der reinen Komponenten scheiden sich hier Mischkristalle aus, das Eutektikum wird durch ein Gleichgewicht zwischen der Schmelze mit den gesättigten Mischkristallen a und b gebildet. Einheitliche Mischkristalle sind in den schraffiert angegebenen Feldern α und α' stabil. Wir setzen hier noch ausdrücklich voraus,

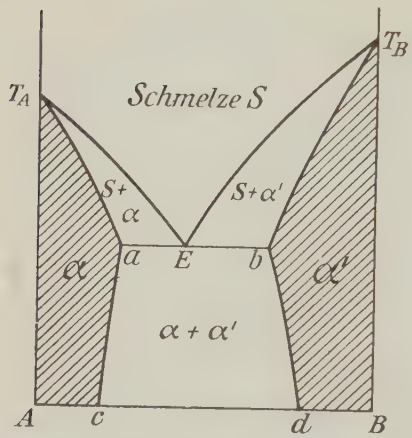


Fig. 37. Binäre Mischkristallbildung mit Mischungslücke und Eutektikum.

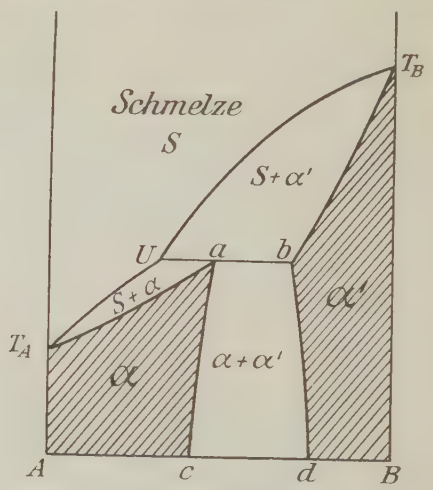


Fig. 38. Binäre Mischkristallbildung mit Mischungslücke und Übergangspunkt.

daß die Mischkristalle α und α' derselben Symmetrieklasse angehören sollen. Meist nimmt die Löslichkeit im festen Zustande mit fallenden Temperaturen ab, wie dies durch die Neigung der „Löslichkeitskurven" ac und bd ausgedrückt ist, und sich durch eine nachträgliche Entmischung der vordem homogenen Mischkristalle im Konzentrationsgebiete ac bezw. bd bemerkbar macht.

Der Typus Fig. 38 zeigt einen Übergangspunkt, der mit dem Fall des inkongruenten Schmelzens Fig. 33 S. 95 Analogie aufweist. Die Schmelze U ist mit zwei gesättigten Mischristallen a und b im Gleichgewicht, die mit ihren darstellenden Punkten beide an derselben Seite von U gelegen sind. Infolgedessen ist es nach der Schwerpunktsbeziehung unmöglich, Schmelze U aus den beiden Bodenkörpern a und b zu bilden: U ist also eine inkongruente Schmelze. Im Gegensatz dazu

ist das Eutektikum E in Fig. 37, das zwischen den Punkten a und b gelegen ist, eine kongruente Schmelze.

Die Erstarrungserscheinungen und Gleichgewichte im Fall der beschränkten Mischbarkeit mit Übergangspunkt (Fig. 38) werden nach dem Vorhergehenden leicht gedeutet werden können. Die Gebiete für die einheitlichen Mischkristalle α und α', die als isomorph vorausgesetzt werden, sind wiederum schraffiert angegeben.

Den Grenzfall, daß die Punkte U und a zusammenfallen, hat E. KORRENG[1]) im System CuCl-LiCl beobachtet, ferner G. KELLNER[2]) im System LiBr-$MgBr_2$.

Für die Ableitung der binären Mischkristallbildung in ihren verschiedenen Typen hat sich wiederum das thermodynamische Potential (nach W. GIBBS) als sehr nützlich erwiesen. Tragen wir[3]) die Zusammensetzung eines binären Gemisches x in der üblichen Weise als Abszisse und das thermodynamische Potential ζ desselben senkrecht dazu als Ordinate ein (Fig. 39), so bildet das Potential einer kontinuierlichen Reihe von Schmelzen zwischen 0 und 100 % der Komponente B eine stetige, nach unten konvexe Kurve, welche die Ordinatenachsen berührt. Druck und Temperatur werden hierbei als konstant vorausgesetzt. Dasselbe gilt auch für eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Besitzt die kontinuierliche Potentialkurve dagegen einen nach unten konkaven Teil, wie in Fig. 40, so müßte ein Komplex zweier Phasen, dessen darstellender Punkt auf einer Doppeltangente an die Potentialkurve gelegen ist, ein kleineres Potential aufweisen als eine homogene Phase im konkaven Teil der Kurve. Die einheitlichen Mischkristalle müssen daher in zwei feste Lösungen zerfallen, deren Zusammensetzung durch die Berührungspunkte der Doppeltangente angegeben wird. Dasselbe gilt für den Fall, daß eine gemeinsame Tangente an die Potentialkurven der Schmelze (L)[4]) und der Mischkristalle (S)[5]) angebracht werden kann: das Potential eines Komplexes aus Schmelze und Mischkristall ist kleiner als das Potential der einheitlichen festen oder flüssigen Phase. Hier liegt der eigentliche Kernpunkt der Theorie: Sobald eine gemeinsame Tangente an die Potentialkurven von Schmelze und Mischkristallen oder der Mischkristalle allein angebracht werden kann, muß das System sich in Phasen aufspalten, deren Zusammensetzung durch die Berührungspunkte der Tangente dargestellt wird.

Im nachfolgenden wird der Druck als konstant vorausgesetzt, etwa als Atmosphärendruck. Mit der Temperatur verschieben sich die Kurven L und S in verschiedenem Maße, und zwar bei fallenden Temperaturen beide nach oben, die L-Kurve jedoch schneller als die S-Kurve, wie sich thermodynamisch leicht beweisen läßt[6]). Infolgedessen schneiden sich von einer bestimmten Temperatur an die L- und S-Kurven, und eine gemeinsame Tangente tritt auf. Die Temperatur der ersten Berührung von L und S bei der Abkühlung gibt die maximale Kristallisationstemperatur an. Diese erste Berührung kann nun entweder an der Seite des Diagrammes bei einer der Komponenten (Fig. 39) oder in der Mitte stattfinden. Im letzteren Falle besitzt die Schmelzkurve der Mischkristalle ein Maximum. In Fig. 39 und 40 ist eine Reihe von Potentialkurven für verschiedene Temperaturen angegeben; unten ist in beiden das sich aus den Potentialkurven ent-

[1]) E. KORRENG, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **37**, 1913, 78.

[2]) G. KELLNER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **99**, 1917, 148.

[3]) Vergl. A. C. VAN RYN VAN ALKEMADE, Zeitschr. f. phys. Ch. **11**, 1893, 289; H. W. BAKIUIS ROOZEBOOM, ebenda **30**, 1899, 385.

[4]) Abgeleitet aus liquidus.

[5]) Abgeleitet aus solidus.

[6]) Vergl. a. F. A H. SCHREINEMAKERS, Zeitschr. f. phys. Ch. **52**, 1905, 514.

wickelnde Diagramm dargestellt. In Fig. 40, welche die begrenzte Mischbarkeit mit Eutektikum dargestellt, berührt L die Doppeltangente von S innerhalb des konkaven Teiles von S. Findet die Berührung außerhalb des konkaven Teiles von S statt (Fig. 41),

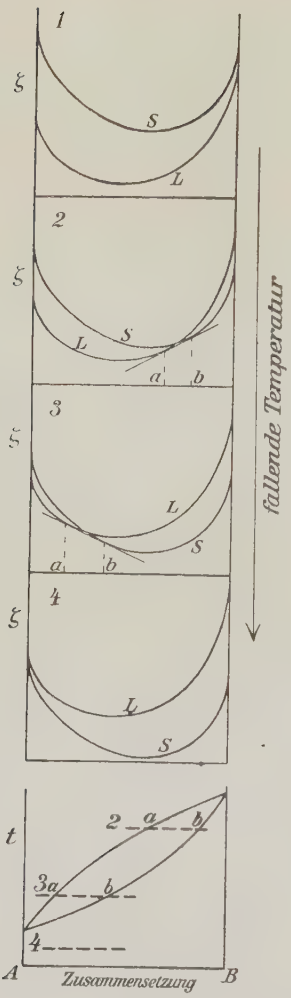


Fig. 39. Entwicklung des binären Mischkristallschemas aus dem thermodynamischen Potential.

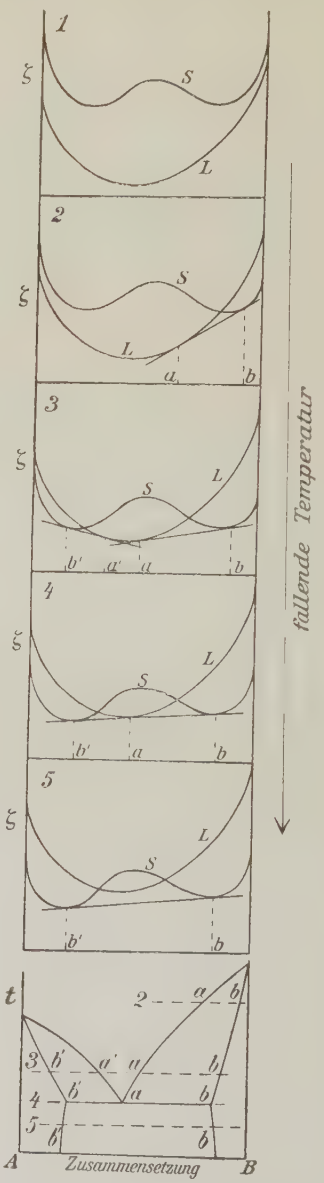


Fig. 40. Wie Fig. 39, für Mischungslücke und Eutektikum.

so liegt begrenzte Mischbarkeit mit Übergangspunkt vor. Eine dritte Möglichkeit der Berührung besteht nicht; wohl aber kann gleichzeitig eine Mischungslücke und ein Minimum bezw. Maximum der Erstarrungskurven vorkommen.

Oft ist es schwer, zu entscheiden, ob ein kontinuierliches Minimum oder ein Eutektikum auf der Erstarrungslinie vorliegt, weiterhin kann man die Sättigungsgrenze der Mischkristalle α und α' in Fig. 37 und 38 häufig nur schwer feststellen. Diese Schwierigkeiten haben sich z. B. bei der Untersuchung des petrologisch so bedeutsamen Systemes Orthoklas-Albit (s. Abschn. B, 2) sehr störend geltend gemacht. In solchen Fällen kann durch Zufügung eines Flußmittels (Wolframsäure, Natriumwolframat o. dergl.) die Kristallisation der Schmelzen, die Einstellung der Gleichgewichte und die Bildung größerer Kristalle ganz wesentlich gefördert werden. Daß die so gewonnenen Ergebnisse unbedenklich auch auf das reine Zweikomponentensystem sich übertragen lassen, geht aus folgender Regel hervor:

Die Sättigungsgrenze binärer Mischkristalle, wie überhaupt das Gleichgewicht zweier fester Phasen eines binären Systems wird durch die Berührung mit weiteren Phasen und Komponenten nicht geändert, solange die hinzukommenden Komponenten mit den ersten Phasen keine festen Lösungen oder stöchiometrischen Verbindungen bilden.

Der Beweis dieser wichtigen Beziehung, die bei physikalisch-chemischen Arbeiten auf mineralogisch-petrologischem Gebiete noch viel zu wenig gewürdigt ist, läßt sich ganz allgemein thermodynamisch erbringen: sind zwei Phasen P und Q im Gleichgewicht, und würde dasselbe durch eine dritte Phase verändert, so wäre eine unbegrenzt fortdauernde Reaktion $P \rightarrow Q$ in Gegenwart von R, dann $Q \rightarrow P$ ohne Gegenwart von R möglich. Dieser Kreisprozeß ließe sich zur unbeschränkten isothermen Arbeitsleistung auszunutzen, was dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz widerspricht.

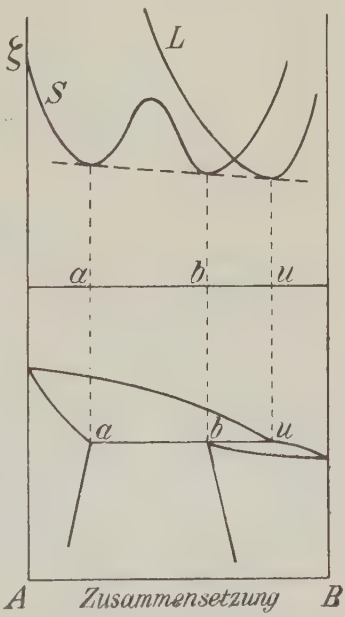


Fig. 41. Wie in Fig. 39 und 40, für Mischungslücke und Übergangspunkt.

In Mischkristallen ändern sich die physikalischen Eigenschaften kontinuierlich mit der chemischen Zusammensetzung[1]), teils nach Funktionen, die bei der graphischen Darstellung Kurven ergeben, wie etwa die Härte und die elektrische Leitfähigkeit bei Metallen in isomorpher Mischung[2]) (Fig. 42), teils aber mit großer Annäherung nach

[1]) Vergl. eine Übersicht, gegeben von F. Wallerant, Fortschr. d. Min. **2**, 1912, 74—86.

[2]) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Ch. **51**, 1906, 397; N. S. Kurnakow und S. F. Schemtschuchny, ebenda **54**, 1907, 149; **60**, 1908, 1; **64**, 1909, 149 usw.; N. J. Stepanow, ebenda **78**, 1912, 1; G. Tammann, Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 1908, 789;

linearen Funktionen, welche sich graphisch durch eine gerade Linie darstellen lassen. Zu den letzteren „additiven" Eigenschaften gehört nach den eingehenden Untersuchungen von J. W. RETGERS vor allen Dingen das spezifische Volumen[1]), wenn die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten ausgedrückt ist, die Dichte, wenn Volumprozente benutzt werden (Fig. 42).

Eine ausführliche, allerdings schon ältere Zusammenstellung der Daten über die Änderung physikalischer Eigenschaften in den Mischkristallen findet sich in dem bereits erwähnten Werke von ARZRUNI.

Mit der Mischkristallbildung steht die Aufhebung der Unterkühlung und Übersättigung in Lösungen durch Impfung mit einem Kristall, der mit dem auszufällenden Stoff isomorph ist (vgl. S. 31), sowie die isomorphe Verwachsung bezw. Umwachsung in Zusammenhang.

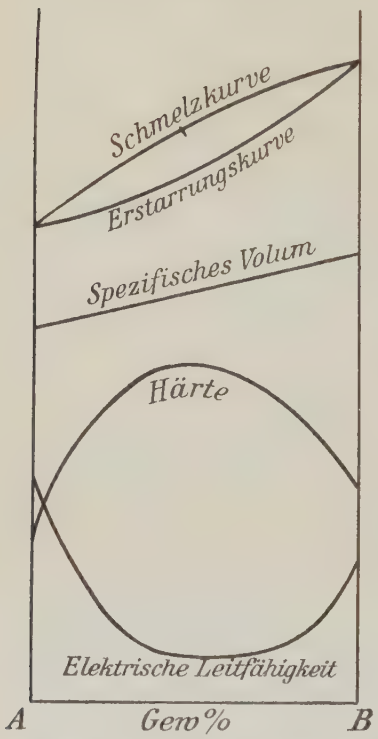


Fig. 42. Änderung der physikalischen Eigenschaften in Mischkristallen.

Neben den letzteren Erscheinungen kommt jedoch auch eine orientierte Verwachsung verschiedener Körper vor, die keine engere Beziehung zur isomorphen Mischbarkeit aufweist[2]). Nur stellte es sich bei der umfangreichen Untersuchung von O. MÜGGE[3]) über diesen Gegenstand heraus, daß in den allermeisten Fällen ein gleiches Atom oder eine gleiche Atomgruppe in den beiden gesetzmäßig verwachsenden Komponenten vorhanden ist. So lassen sich Verwachsungen von Orthoklas mit Albit, Augit und Hornblende, Hämatit mit Rutil, Pyrit mit Markasit, Disthen mit Staurolith verstehen. Besonders aber der Glimmer liefert als Komponente Ausnahmen von dieser Regel (vergl. Verwachsungen von Glimmer mit Turmalin, Granat, Hämatit, Magnetit usw.)

Eine wichtige Erscheinung bei der Untersuchung von Mischkristallen ist die oft bemerkbare optische Anomalie derselben. Nach R. BRAUNS[4]) kann diese durch Übereinanderlagerung verschieden orientierter Lamellen entstehen

Lehrb. d. Metallogr. 1914, 331 ff.; 1921, 301 ff. — SMIRNOW, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 31) untersuchte speziell die Zusammenhänge zwischen den Härteeigenschaften von Legierungen und ihrem elektrischen Leitvermögen. Über den Peltiereffekt in Mischkristallen s. G. BORELIUS, Ann. d. Phys. [4] **53**, 1917, 615.

[1]) Jedoch ist auch für Agglomerate zweier Kristallarten die Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Konzentration ebenfalls durch eine gerade Linie darzustellen. S. a. G. MASING, Zeitschr. f. Metallkunde **9**, 1917, 82—89.

[2]) Vergl. T. V. BARKER, Zeitschr. f. Krist. **45**, 1908, 1.

[3]) O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **16**, 1903, 335.

[4]) R. BRAUNS, Die opt. Anomal. d. Krist., Leipzig 1891.

(Typus Ferrocyankalium), oder durch Anomalieen infolge der Dimorphie der Substanzen (Typus Boracit), oder endlich durch innere Spannungen. Letztere können durch mechanische Druckkräfte (Typus Zinkblende) oder durch die isomorphe Beimischung selbst entstanden sein (Typus der Mischkristalle von Blei- und Baryumnitrat). G. TAMMANN[1]) führt die zuletzt genannte Art von Anomalieen auf innere strukturelle Inhomogenitäten der Atomverteilung in den Mischkristallen zurück, eine Anschauung, welche er auf die mannigfaltigste Weise raumgittertheoretisch begründet und durch chemische Ätzversuche insbesondere an metallischen Mischkristallen bestätigt gefunden hat. Die von dem genannten Autor gegebenen atomistischen Vorstellungen über das Wesen der homogenen Mischkristalle werden wohl am sichersten durch eine systematische röntgenogrammetrische Erforschung der Mischkristalle zu prüfen sein[2]).

Der Raumgitterbau der Mischkristalle ist Gegenstand einer Arbeit von M. v. LAUE[3]) geworden, der im Anschluß an röntgenogrammetrische Versuche von VEGARD und SCHJELDERUP[4]) eine zufällige Verteilung der einzelnen Atomarten im Gitter annimmt (im Gegensatz zur TAMMANNschen Vorstellung eines höchst gleichmäßigen Verteilungszustandes).

5. Isopolymorphie.

Oft zeigen Komponenten, die nicht als isomorph angesprochen werden können, deutliche Mischkristallbildung. Manchmal sind auch die isomorphen Formen der beiden Komponenten instabil bekannt, wie z. B. beim Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (rhombisch, instabil monoklin) und Eisenvitriol, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (monoklin, instabil rhombisch). Es ist aber keineswegs notwendig, daß die beiden Komponenten auch in den isomorphen Formen, wenn auch instabil, möglich sind. In dem Fall von Isodimorphie oder allgemein Isopolymorphie geben die linear veränderlichen Eigenschaften in der graphischen Darstellung unzusammenhängende Linienstücke, die sich nicht zu einer einzigen Geraden verlängern lassen (Fig. 43)[5]).

---

[1]) Zahlreiche Einzelabhandlungen aus den Jahren 1914—1919 in den Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Gött. math. phys. Kl.; Zusammenfassung in der Zeitschr. f. anorg. Ch. **107**, 1919, 1—239. Daß allerdings die Erscheinung der Resistenzgrenzen an metallischen Mischkristallreihen auch bei einer statistisch ungeordneten Atomverteilung der Mischkristallgitter auftreten muß, zeigte G. MASING, Zeitschr. f. anorg. Ch. **118**, 1921, 293—308.

[2]) Über die interessanten Dampfdruck-Eigenschaften von wasserhaltigen Mischkristallen s. C. VIOLA, Atti R. Accad. dei Lincei, Rom [5] **25**, II, 285—299.

[3]) M. v. LAUE, Ann. d. Phys. [4] **56**, 1918, 497; s. a. F. RINNE, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 161. Über die Röntgenogramme isomorpher und morphotroper Körper s. F. RINNE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **96**, 1916, 345 ff.

[4]) Phys. Zeitschr. **18**, 1917, 93; s. a. A. RITZEL, Chem. d. Erde **1**, 1914, 9—48, speziell über den Eisensalmiak; über die Entropie fester Lösungen s. O. STERN, Ann. d. Phys. [4] **49**, 1916, 8.

[5]) J. W. RETGERS, Zeitschr. f. phys. Ch. **3**, 1889, 534; ein vorzügliches Beispiel dafür liefert auch das System $CaSO_4$-$SrSO_4$, vergl. W. GRAHMANN, N. Jahrb. f. Min.

Falls die Funktion der Eigenschaften und der Zusammensetzung überhaupt geradlinig ist, läßt sich die Unterscheidung von beschränkter isomorpher Mischbarkeit und Isodimorphie durchführen; sobald sich nämlich in der graphischen Darstellung die Linien an beiden Seiten der Mischungslücke für mehrere Eigenschaften als gerade Teile einer

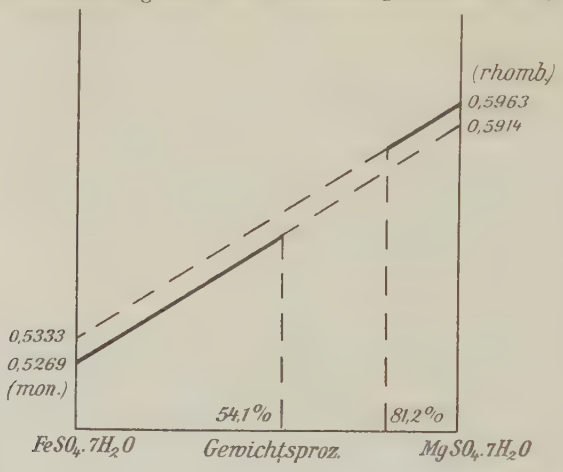


Fig. 43. Spezifisches Volumen in einer isodimorphen Reihe.

einzigen Linie erweisen, kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die beiden festen Lösungen der gleichen Kristall-Symmetrieklasse angehören. Sie werden alsdann durch eine einzige Potentialkurve dargestellt, die nur teilweise konkav ist und daher in diesem Gebiete instabilen Mischungen entspricht.

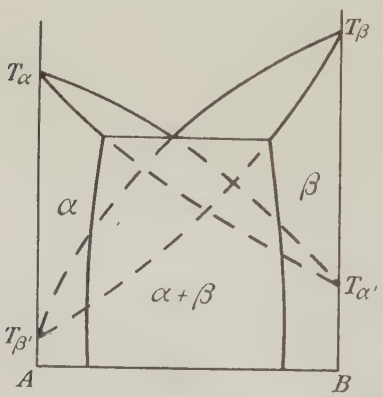


Fig. 44. Isodimorphe Mischkristallbildung mit Eutektikum.

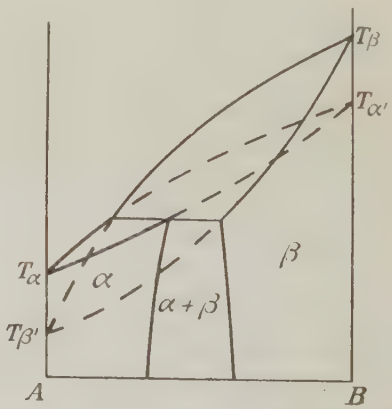


Fig. 45. Isodimorphe Misckkristallbildung mit Übergangspunkt.

Auch wenn eine Komponente im freien Zustande nicht bekannt ist, sondern nur in fester Lösung mit einem anderen festen Stoffe, so kann

1920, 14 f. S. auch die Verhältnisse im System Na_2SO_4-Na_2CrO_4-H_2O, in welchem Mischkristalle von $Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$ mit der in freiem Zustande nicht bekannten Kristallart $Na_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ vorkommen (Th. W. Richards und W. B. Meldrum, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1921, 1543).

doch durch Extrapolation bei den linear veränderlichen Eigenschaften mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Größe dieser Eigenschaften bei der unbekannten Komponente geschlossen werden.

So nimmt das spezifische Volumen der Zinkblende bei zunehmendem FeS-Gehalt zu, obgleich das Volumen des hexagonalen Eisensulfids kleiner ist als dasjenige der Zinkblende[1]). Die hypothetische reguläre Form des Eisensulfids FeS muß daher ein größeres spezifisches Volumen und geringere Dichte als die hexagonale Form besitzen.

Meist sind die festen Lösungen zwischen zwei Komponenten von zweierlei Art, aber es wurden auch Fälle angetroffen, daß drei Reihen von Mischkristallen zwischen den Endgliedern bestehen, wie dies beim Kupfervitriol $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$[2]) sowie beim Carnallit $MgKCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und dem Brom-Carnallit $MgKBr_3 \cdot 6\,H_2O$ der Fall ist[3]) (Isotrimorphie; vergl. Abschn. E, Kap. III.

Die Mischkristallbildung aus der Schmelze stimmt bei den isodimorphen Körpern in der äußeren Form des Diagrammes mit derjenigen isomorpher beschränkt mischbarer Stoffe überein.

Für die Ableitung der Diagramme mittels des thermodynamischen Potentiales müssen jedoch in diesem Falle zwei gesonderte S-Kurven (vergl. S. 107f.) an Stelle der einen teilweise konkaven herangezogen werden[4]). Man kann die Ableitung auch in der folgenden übersichtlichen Weise durchführen: Es sei α die stabile Form der Komponente A und β' eine instabile, ebenso β die stabile Form von B und α' eine instabile; α und α', ebenso β und β' seien isomorph. Wie früher (S. 53) auseinandergesetzt wurde, ist der Schmelzpunkt der stabilen Form höher als derjenige der instabilen, also $T\alpha > T\beta'$ und $T\beta > T\alpha'$. Zwischen α und α', ebenso zwischen β und β' bestehe eine kontinuierliche, z. T. instabile Reihe von Mischkristallen. In Fig. 44 und 45 sind diese Reihen der Einfachheit halber ohne Minimum oder Maximum angenommen; doch können letztere naturgemäß ebensogut vorhanden sein. Es liegen zwei Möglichkeiten jetzt vor: 1. die beiden Kurvenpaare fallen nach verschiedenen Seiten ein (Fig. 44), wenn nämlich $T\alpha > T\alpha'$ und $T\beta > T\beta'$ ist; 2. die beiden Paare fallen nach derselben Seite ein (Fig. 45), wenn nämlich $T\alpha < T\alpha'$, mithin $T\beta > T\beta'$ ist. Die stabilen Teile der Kurven sind ausgezogen, die instabilen gestrichelt. Eine dritte Möglichkeit ist nicht vorhanden.

Die Entscheidung, ob eine begrenzte isomorphe Mischbarkeit (mit kontinuierlicher Potentialkurve) vorliegt, oder ob die beiden festen Lösungen einer verschiedenen Symmetrieklasse angehören, also isodimorph sind, und demzufolge zwei gesonderte Potentialkurven für S angenommen werden müssen, wird durch das Hinzuziehen einer dritten Komponente ermöglicht. Ist A mit B und A mit C unbegrenzt mischbar, während zwischen B und C eine Mischungslücke auftritt, so müssen B und C als isomorph gelten. Wären nämlich B und C isodimorph, so enthielte der stetige Übergang von A nach C und von A nach B, der in den lückenlosen Mischkristallreihen sich ausdrückt, einen Widerspruch.

---

[1]) E. T. Allen, J. L. Crenshaw und J. Johnston, Zeitschr. f. anorg. Ch. **79**, 1912, 133.

[2]) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Ch. **15**, 1894, 574.

[3]) H. E. Boeke, Zentr.-Bl. f. Min. 1908, 710.

[4]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. Ch. **30**, 1899, 406.

Ein Beispiel findet sich bei den kalkarmen Granaten: Pyrop und Almandin geben eine lückenlose Mischkristallreihe, ebenfalls Almandin und Spessartin, während zwischen Pyrop und Spessartin eine ausgedehnte Mischungslücke auftritt. Die beiden letzteren müssen demnach als isomorph angesprochen werden, was ohne die dritte Komponente, Almandin in diesem Falle nicht zu entscheiden wäre (vgl. Abschn. B, 2). Ähnliche Fälle kommen vor bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Natriums[1]), Silbers[2]) und Cadmiums[3]). In allen diesen Systemen besteht eine Mischungslücke zwischen Chlorid und Jodid, während die Reihen Chlorid-Bromid und Bromid-Jodid lückenlos sind.

Durch Druckerhöhung kann eine begrenzte isomorphe Mischbarkeit in eine lückenlose übergehen (und umgekehrt); bei Isodimorphie ist dagegen ein solcher Übergang nicht möglich.

Mit zunehmendem Druck fand N. KULTASCHEFF[4]), daß bei sehr wenig chemisch verschiedenen Komponenten (α-Br-Zimmtaldehyd und α-Cl-Zimmtaldehyd) nur eine Parallelverschiebung des Diagrammes zu höheren Temperaturen stattfindet. Die Mischungsreihe bleibt dabei eine lückenlose.

Beispiele für Isodimorphie mit Eutektikum (Fig. 44) sind unter den gesteinsbildenden Mineralien sehr häufig, weil sich die Komponenten selten rein ausscheiden (z. B. Anorthit-Carnegieit; Pseudowollastonit-Diopsid, s. Abschn. B, 2). Isodimorphie mit Übergangspunkt ist bislang weniger oft beobachtet worden; ein Beispiel von mineralogischem Interesse bietet das System $MgO \cdot SiO_2$—$MnO \cdot SiO_2$ (vgl. Abschn. B, 2).

6. Reaktionen und Umwandlungen im festen Zustande

Weist eine Komponente eine umkehrbare Umwandlung im festen Zustande auf, so ist es oft möglich, durch Hinzufügung einer zweiten den Erstarrungspunkt unter den Umwandlungspunkt zu erniedrigen (Fig. 46). Die sonst erst im festen Zustande und daher oft recht träge sich bildende β-Form entsteht mithin über den Punkt U hinaus unmittelbar aus der Schmelze. Die Temperatur von U ist dieselbe wie die Umwandlungstemperatur der reinen Komponente A; auch die Anwesenheit von beliebig vielen andern Komponenten und Phasen kann die Umwandlungstemperatur einer dieser festen Phasen nicht beeinflussen, solange die betreffende feste Phase keine feste Lösung oder stöchiometrische Verbindung mit den anderen Komponenten bildet, wie S. 109 ganz allgemein gezeigt worden ist.

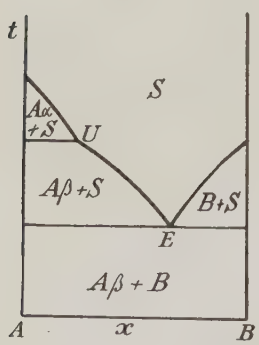


Fig. 46. Kristallisationsschema mit Umwandlung der Komponente A.

Das Umwandlungsdiagramm Fig. 46 stimmt der Form nach mit dem Diagramm einer inkongruent schmelzenden Verbindung überein

[1]) M. AMADORI, Atti R. Accad. d. Lincei, Rom, **21**, I, 1912, 467.
[2]) R. MATTHES, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **31**, 1911, 342.
[3]) R. NACKEN, Zentr.-Bl. f. Min. **1907**, 301.
[4]) N. KULTASCHEFF, Ber. d. Naturf. Ges. Univ. Dorpat, **20**, 1911, 47.

(vgl. Fig. 33). Die Unterscheidung beider Fälle gelingt durch Untersuchung der Wärmetönung bei der Umwandlungs- bezw. Übergangstemperatur U. Die Größe dieser Wärmetönung kann (nach G. TAMMANN) durch unterhalb der Horizontalen abgetragene vertikale Linien angedeutet werden, wie aus Fig. 47 und 48 ersichtlich ist. Beim Umwandlungspunkt liegt die maximale Wärmetönung auf der Ordinatenachse für A, beim Übergangspunkte unter dem verdeckten Maximum.

Die Bildung einer neuen Kristallart aus zwei bereits vorhandenen bei der Abkühlung wurde im System CaO-SiO_2 beobachtet; dort entsteht ein Tricalciumsilikat $3\,CaO \cdot SiO_2$ aus zwei anderen festen Phasen, Calciumorthosilikat, $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO, bei Temperaturerniedrigung (vergl. Abschn. B, 2).

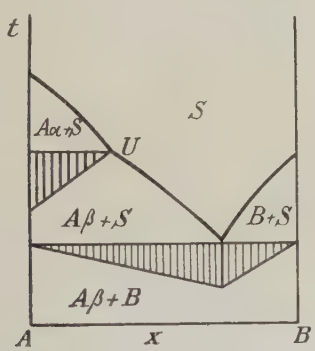


Fig. 47. Haltezeiten für ein eutektisches System mit polymorpher Umwandlung der Kristallart A.

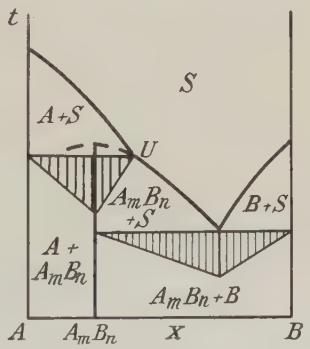


Fig. 48. Haltezeiten für eine inkongruent schmelzende Verbindung.

Diese Kristallart $3\,CaO \cdot SiO_2$ kann also nicht direkt aus einer CaO-SiO_2-Schmelze erhalten werden, beim Erhitzen zerfällt das Tricalciumsilikat noch vor dem Auftreten einer flüssigen Phase in ein Gemenge von $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO, dessen Zusammensetzung durch die Schwerpunktsbeziehung gegeben ist. Erniedrigt man die Erstarrungstemperatur einer entsprechend zusammengesetzten Schmelze des Systems CaO-SiO_2 durch Zusatz einer dritten Komponente, etwa Al_2O_3, so bildet sich das Tricalciumsilikat (unterhalb von 1900°) leicht direkt auch aus der flüssigen Phase. Dieses Vorkommen in einem petrologisch so wichtigen System wie CaO-SiO_2 hat die Aufmerksamkeit auf derartige Reaktionen im festen Zustande besonders hingelenkt. Ein weiteres interessantes Beispiel bietet das System KFl-K_2SO_4, in welchem die Verbindung $KFl \cdot K_2SO_4$ erst von 578° an aufwärts bis zum Schmelzpunkte bei 887° beständig ist (nach B. KARANDEJEFF)[1]) (Fig. 49).

In den Fällen, daß eine bei niederer Temperatur beständige homogene Phase bei Temperaturerhöhung in zwei oder mehr Phasen zerfällt, beobachtet man manchmal eine oder mehrere dieser Phasen schon von vornherein in Gläsern, die unterhalb der Stabilitätsgrenze derselben kristallisierten. So findet sich Pseudowollastonit in ternären

[1]) B. KARANDEJEFF, Zentr.-Bl. f. Min. **1909**, 728.

Mischungen, welche reine Mischkristalle von Wollastonit oder von $5\,CaO \cdot 2\,MgO \cdot 6\,SiO_2$ darstellen sollten. Binäre Gemenge der annähernden Zusammensetzung $3\,CaO \cdot SiO_2$ enthalten etwas $2\,CaO \cdot SiO_2$, und an Stelle der reinen Verbindung $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ (Monticellit) erhält man immer nur Gemenge von $2\,CaO \cdot SiO_2$ und Monticellit-Mischkristallen[1]).

Umwandlungen in Mischkristallen[2]). Die Umwandlungstemperatur einer Komponente wird durch die Mischkristallbildung mit einer anderen Komponente entweder erhöht oder erniedrigt. Weiterhin wird der Umwandlungspunkt durch ein Umwandlungsintervall ersetzt, weil im allgemeinen Mischkristalle mit Mischkristallen von einer anderen Zusammensetzung im Gleichgewicht sich befinden werden. Die Gleichgewichtskurven leiten sich in derselben Weise ab, wie bei der Erstarrung einer gemischten Schmelze zu Mischkristallen. Auch bei den Umwandlungen in den Mischkristallen gilt das Analogon zur KONOWALOWschen Regel, wie aus Fig. 50 hervorgeht: Enthält

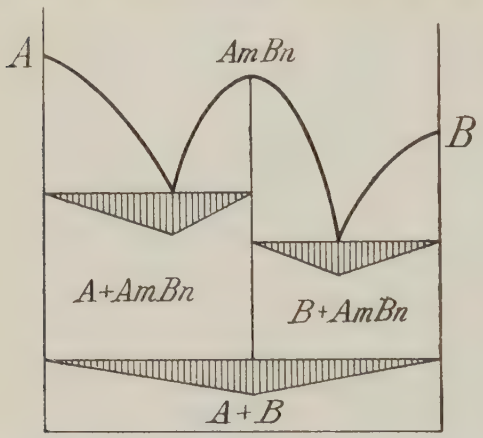


Fig. 49. Zerfall einer binären Verbindung bei Abkühlung unter eine invariante Temperatur (Typus $KFl\text{-}K_2SO_4$).

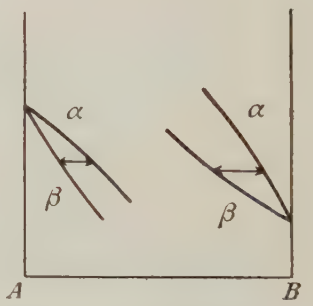


Fig. 50. Umwandlung in Mischkristallen.

die β-Form weniger von der zugemischten Komponente als die α-Form (Fig. 50 links), so erniedrigt sich die Umwandlungstemperatur; enthält die β-Form mehr zugemischte Komponente als die α-Form (Fig. 50 rechts), so findet Erhöhung der Umwandlungstemperatur statt.

Ein gutes Beispiel wurde beim Calciummetasilikat angetroffen: Wollastonit (unter 1190° als β-$CaO \cdot SiO_2$ stabil) kann mehr $MgO \cdot SiO_2$ in fester Lösung aufnehmen als der Pseudowollastonit (oberhalb 1190° als α-Phase stabil), und daher findet Erhöhung der Umwandlungstemperatur statt, bis bei ca. 1300° Sättigung der mit Pseudowollastonit

[1]) J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, Amer. Journ. of Sc. [4] **48**, 1919, 188.

[2]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 1899, 413; über die Atomistik der Umwandlung einer Komponente in Mischkristallen s. die Ansichten von G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1915, 263—277.

im Gleichgewicht stehenden Wollastonit-Mischkristalle an Diopsid, $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$, eintritt. Dasselbe ist bei der Umwandlung des Nephelins in Carnegieit (normaliter bei 1248°) der Fall, wenn Anorthit als neue Komponente zugefügt wird (Abschn. B, 2). Weil die Fähigkeit zur Mischkristallbildung oft bei den bei der tieferen Temperatur stabilen Phasen geringer ist als bei solchen, die bei hoher Temperatur beständig sind, so ist eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur in Mischkristallen häufiger als eine Erhöhung.

Oft finden mehrere Umwandlungen in den Mischkristallen statt; für jede Umwandlung gilt alsdann ein Kurvenpaar, und diese Kurvenpaare können mannigfaltig zusammentreffen. Bei der Temperatur eines solchen Zusammentreffens sind alsdann drei Phasen miteinander im Gleichgewicht, und es liegt daher stets ein invarianter Punkt (bei gegebenem Druck) vor. Die Gleichgewichtsdiagramme erhalten dadurch mitunter eine recht verwickelte Gestalt. Die Übersicht gelingt am leichtesten, wenn man im Auge behält, daß das Kurvenpaar für die Formen α und β beim Zusammentreffen mit einem ebensolchen für β und γ immer noch ein Kurvenpaar für α und γ bedingt. Die Lage der Kurven kann dem Eutektikum entsprechen (also zwei heterogenen Feldern oberhalb des invarianten Punktes, ein heterogenes unterhalb desselben: Eutektoid, Dystektikum nach GÜRTLER); wie z. B. beim Meteoreisen (im System Fe-Ni), oder dem Übergangspunkt (ein heterogenes Feld oberhalb des invarianten Punktes, zwei heterogene Felder unterhalb desselben), wofür die oben erwähnten Systeme $CaO \cdot SiO_2$-Diopsid und Nephelin-Anorthit Beispiele sind[1]).

Die Bestimmung der Umwandlungskurven von Mischkristallen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Teils wird man mit thermisch-analytischen Methoden die Wärmeeffekte bei der Umwandlung selbst als Knickpunkte auf Abkühlungskurven direkt feststellen können (ein Beispiel bietet die von H. E. BOEKE[2]) durchgeführte Untersuchung der sich umwandelnden Mischkristalle in den Systemen Na_2MoO_4—Na_2WoO_4, Na_2SO_4—Na_2WoO_4 und Na_2SO_4—Na_2MoO_4), teils wird man z. B. bei ferromagnetischen Stoffen etwa die Änderung der magnetischen Eigenschaften mit Nutzen verwerten können (s. G. TAMMANN)[3]).

Die Bildung einer Verbindung aus homogenen Mischkristallen beobachtete R. NACKEN[4]) im System K_2SO_4—Ag_2SO_4.

Ein schönes Beispiel für völlige Mischbarkeit in der α-Phase, teilweise in den β-Phasen beschrieb W. GRAHMANN[5]) im System $CaSO_4$—$SrSO_4$ (Typus der Fig. 51).

Entmischung fester Lösungen. Wie bei Flüssigkeiten (etwa im System Wasser-Phenol) eine Entmischung infolge einer Temperatur-

---

[1]) S. a. die zahlreichen interessanten und minerogenetisch wichtigen Diagramme der Systeme mit $PbSO_4$, $PbCrO_4$, $PbMoO_4$ und $PbWoO_4$ als Komponenten bei F. M. JAEGER und H. C. GERMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **119**, 1921, 145—173.

[2]) H. E. BOEKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **50**, 1906, 355; Dissert. Amsterd. 1906.

[3]) G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 316 ff. Über die Berechnung der Änderung der Umwandlungstemperatur der reinen Komponenten durch die Beimischung einer zweiten s. VAN'T HOFF, Rapp. Congr. Internat. Phys., Paris II, 532.

[4]) R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **24**, 1907, 65 f.

[5]) W. GRAHMANN, N. Jahrb. f. Min. **1920**, 11. S. a. die interessanten Diagramme der Systeme Na_2CrO_4—Na_2SO_4 und K_2CrO_4—K_2SO_4 bei E. FLACH, Dissert. Leipzig 1912, S. 36 u. 37.

änderung auftreten kann, so wird auch bei Mischkristallen eine ähnliche Erscheinung verschiedentlich beobachtet, und zwar derart, daß eine lückenlose Mischkristallreihe nur bei hohen Temperaturen beständig ist. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_k (Fig. 52) aber spalten sich die α-Mischkristalle, besonders auffällig meistens im mittleren Gebiete, in zwei gesättigte Mischkristalle (vgl. S. 101f.).

Ein gutes Beispiel liefert das in Fig. 52 dargestellte System KCl—NaCl nach KURNAKOW und SCHEMTSCHUCHNY[1]) (vergl. auch den natürlichen Chloronatrokalit, Abschn. C). Der Wärmeeffekt der kritischen Entmischung ist stets sehr gering; durch thermische Analyse wird es daher häufig nicht gelingen, seine Lage einwandfrei zu bestimmen. Es finden auch häufig sogar Unterkühlungen und Überschreitungen der Entmischungskurve statt. R. NACKEN[2]) hat jedoch gezeigt, daß man durch statische Expositionsversuche und mikroskopische Untersuchung der Entmischungsprodukte den ge-

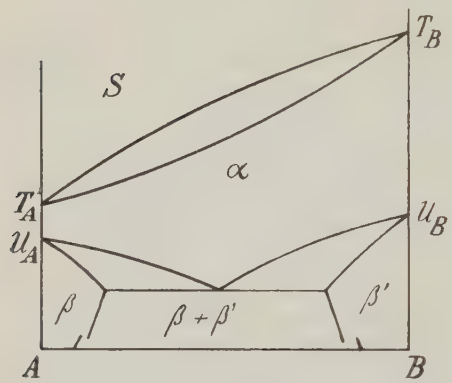


Fig. 51. Völlige Mischbarkeit der α-Kristalle, beschränkte der Kristallarten β und β'.

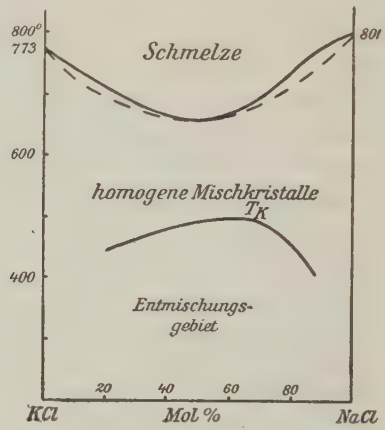


Fig. 52. System KCl—NaCl[4]).

nauen Verlauf der Kurve der Entmischung festlegen kann. Auf diese Weise fand NACKEN im System NaCl—KCl den Punkt T_k bei 495° und 65 Mol.-% NaCl; das Maximum der Entmischungskurve T_k liegt also hier bei einer anderen Konzentration als das Minimum der Schmelzkurve der α-Mischkristalle. Ein Analoges gilt für das System NaCl—LiCl[3]).

---

[1]) N. KURNAKOW und S. SCHEMTSCHUCHNY, Zeitschr. f. anorg. Ch. **52**, 1907, 186. Bis auf einige Abweichungen in den Temperaturangaben wurde dieses Diagramm bestätigt von H. BRAND, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 638; H. GEMSKY, ebenda Beil.-Bd. **36**, 1913, 577, und K. TREIS, ebenda Beil.-Bd. **37**, 1914, 766. Vergl. auch A. SMITS und C. A. LOBRY DE BRUYN, Proceed. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **16**, 1913, 557. Ein anderes vorzügliches Beispiel s. im System $CaCl_2$—$SrCl_2$ nach W. SCHÄFER, N. Jahrb. f. Min. **1914**, I, 21.

[2]) R. NACKEN, Sitzgs.-Ber. d. Berl. Akad. **1918**, 192; s. a. E. VORTISCH, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 297; E. JAENECKE, Zeitschr. f. phys. Ch. **90**, 1915, 296—312; eine ultramikroskopische Studie an den entmischten Phasen gab W. EITEL, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 173.

[3]) W. SCHÄFER, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **43**, 1920, 145f.

[4]) Die Angaben in Fig. 52 für die Schmelzpunkte entsprechen den genauen Messungen von TH. W. RICHARDS, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1917, 1816.

7. Beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande

Eine beschränkte Mischbarkeit in der Schmelze ist bei den synthetischen Untersuchungen von Silikatsystemen bislang noch nicht beobachtet worden, obgleich die mit den Silikaten in vieler Hinsicht vergleichbaren Borate häufig eine Entmischung ihrer Schmelzen (Liquation) aufweisen[1]). Dagegen ist eine beschränkte Mischbarkeit von geschmolzenen Silikaten und Sulfiden in manchen Fällen sehr wahrscheinlich, was der Natur der Gleichgewichtserscheinungen bei der Entmischung einer Schmelze besonderes minero- und petrogenetisches Interesse verleiht. Im Speziellen wird das gegenseitige Verhalten von Sulfiden und Silikaten Abschn. B, 2 behandelt werden. Auch das häufige Vorkommen von großen fast reinen Magnetitansammlungen innerhalb magmatischer

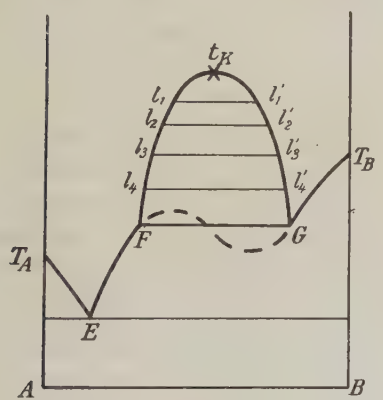


Fig. 53. Kristallisation eines binären Systems mit Entmischung der flüssigen Phase.

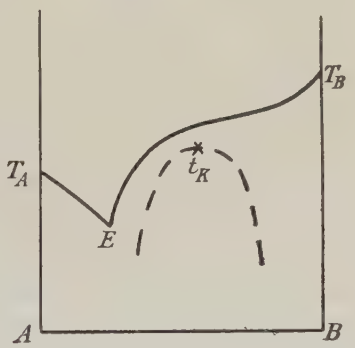


Fig. 54. Kristallisation eines binären Systems mit Entmischung der unterkühlten flüssigen Phase.

Gesteinsmassive legt den Gedanken nahe, daß der Magnetit in geschmolzener Form mit den Silikatschmelzen nur beschränkt mischbar ist. Die Auffassung solcher Magnetitlager als magmatische Differentiate ist jedoch noch unsicher, und Versuche zur experimentellen Entscheidung der Frage wurden bislang noch nicht in Angriff genommen.

In Fig. 53 ist der Fall dargestellt, daß sich eine Schmelze unterhalb der Temperatur t_k in zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung entmischt. Für jede Temperatur besteht eine Sättigungsgrenze der beiden flüssigen Phasen, deren Änderung mit der Temperatur durch die Kurven t_kF und t_kG angegeben wird. Die Ausscheidungskurve der

[1]) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Ch. **40**, 1904, 225; durch das Fehlen einer gegenseitigen Entmischung von Silikatschmelzen wird die Ansicht von der magmatischen Differentiation durch selbsttätigen Zerfall eines natürlichen Silikatschmelzflusses in sog. Teilmagmen hinfällig.

Komponente B trifft das Entmischungsgebiet in G. Die Verlängerung von T_BG stellt daher eine instabile Schmelze dar, die in zwei Schichten auseinanderfallen muß. Unterkühlungen eines solchen Zerfalls sind bisher noch niemals beobachtet worden, werden auch in Anbetracht der leichten Einstellung eines Gleichgewichtes in den flüssigen Phasen unwahrscheinlich sein. Weil bei der Temperatur des Punktes G drei Phasen (die Schmelzen F und G sowie festes B) im Gleichgewichte sind, kann bei Wärmeableitung nur eine isotherme Reaktion stattfinden, und zwar eine solche, welche Wärme freigibt, während die Zusammensetzung der Phasen die gleiche bleibt. Diese Reaktion besteht in einer Auskristallisation von B und ist nur möglich, wenn die Schmelze G nach dem Schwerpunktsprinzip zu Schmelze F und festem B zerfällt. Sobald dann die Schmelze B verbraucht ist, kann die Temperatur weiter sinken, und zwar unter Ausscheidung von B, während die Schmelze längs der Kurve FE ihre Zusammensetzung ändert. Schließlich wird in dem Eutektikum E das Ende der Kristallisation erreicht.

Besondere Bedeutung hat endlich noch der Fall, daß die Entmischung der Schmelze erst im unterkühlten Zustande eintritt (Fig. 54). Die Ausscheidungskurve T_BE zeigt dann schon durch ihre S-förmig geschwungene Form die Nachbarschaft des Entmischungsgebietes an[1]).

Ein konkreter Fall dieser Erscheinung liegt beim Troilit (FeS) des Meteoreisens vor (Abschn. B, 2), der durch sein tropfenartiges Vorkommen im meteorischen Nickeleisen einen Emulsionszustand der Schmelze (wie bei Öl und Wasser) sehr wahrscheinlich macht. Im System Fe—FeS tritt die Entmischung der Schmelze zwar nicht in die Erscheinung, aber die S-Form der Erstarrungskurve ist deutlich ausgeprägt und zeigt Entmischung der Schmelze im instabilen Gebiete an. Durch weitere Komponenten des Meteoreisens, etwa durch das Nickel, wird das Entmischungsgebiet wahrscheinlich in den Bereich der stabilen Zustände gerückt. Der experimentelle Beweis für diese Annahme steht freilich noch aus.

VII. Mineralische Dreistoffsysteme

Eine allgemeine Besprechung der Dreistoffsysteme vom rein chemischen Standpunkte aus s. bei A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre[2]). Die Gleichgewichte in Dreistoffsystemen sollen hier etwas ausführlicher, wenn auch mit Rücksicht auf ihre große Mannigfaltigkeit immer nur in großen Zügen beschrieben werden. Ternäre Gleichgewichtserscheinungen haben bei minero- und petrogenetischen Forschungen vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus bereits eine ausgedehnte Anwendung erfahren.

---

[1]) Allerdings kann auch im einzelnen Falle ohne Entmischung im flüssigen Zustande ein Wendepunkt in der Schmelzkurve auftreten, eine Erscheinung, welche naturgemäß mit der vorliegend behandelten nichts zu tun hat (s. J. J. van Laar, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **11**, 1903, 576).

[2]) Ferner in Bakhuis Roozebooms Heterog. Gleichgew., Braunschweig, III, 1. Teil 1911, 2. Teil 1913 bearbeitet von F. A. H. Schreinemakers, sowie Abhandlungen des letzteren in den Proceed. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Zeitschr. f. phys. Ch. seit 1897.

1. Die Darstellung der Zusammensetzung. Schwerpunktsbeziehung

Die Darstellung des Mengenverhältnisses dreier Komponenten erfordert zum Ausdruck zweier unabhängiger Variabeln zwei Koordinaten, also eine Fläche. Will man auch die Temperatur angeben, so ist zur vollständigen Beschreibung eines jeden Komplexes ein Raumdiagramm nötig. Die Zusammensetzung des Systems wird am übersichtlichsten in einem System homogener Koordinaten eingetragen: Die Gewichtssumme der drei Komponenten A, B, C in g oder Molen wird auf 100 gebracht und die Menge b der Komponente B als Abszisse, die Menge c der Komponente C als Ordinate eines 60° einschließenden Koordinatensystems angegeben (Fig. 55). Ergänzt man das Koordinatensystem zum gleichseitigen Dreieck mit der Seite = 100 Einheiten, so ist die Menge a der dritten Komponente A gleich der horizontalen Strecke vom darstellenden Punkte P bis zur Dreieckseite: b + c + a ist für jeden beliebigen Punkt P gleich der Seite des Dreiecks, also gleich 100, wie sich aus der Fig. 55 sofort ergibt. Punkte auf den Dreieckseiten stellen mithin Glieder der drei binären Systeme dar, welche als Teilsysteme des ternären auftreten müssen.

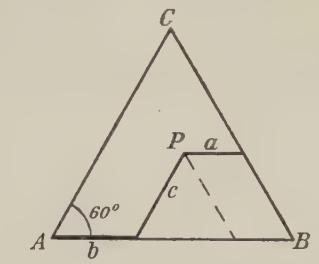


Fig. 55. Ternäre Koordinaten.

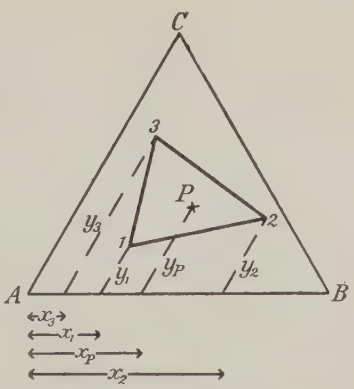


Fig. 56. Schwerpunktsbeziehung im ternären System.

Hat eine der drei Komponenten einen wesentlich anderen Charakter als die beiden anderen, z. B. in einem System aus Wasser und zwei Salzen, so ist es häufig zweckmäßig, ein rechtwinkliges Dreieck zur Darstellung der Zusammensetzung zu benutzen, wo dann die Sonderstellung der einen Komponente durch die Lage des darstellenden Punktes am rechten Winkel zum Ausdruck kommt (s. Abschn. E, Kap. III).

Für die ternären Konzentrationsdiagramme gilt das Schwerpunktsprinzip analog wie bei den binären Systemen (vergl. S. 91). Die Zusammensetzung von 100 g eines Komplexes P (Fig. 56) wird durch die Koordinaten x_p und y_p dargestellt. P zerfalle nun in drei andere Komplexe 1, 2, 3 mit den Koordinaten x_1, y_1 usw.; wir wünschen die Mengen q, r, s dieser Komplexe 1, 2, 3, zu kennen.

Die Menge der Komponente B im Komplex 1 ist $q \cdot x_1/100$, im Komplex 2: $r \cdot x_2/100$, im Komplex 3: $s \cdot x_3/100$. Die Gesamtmenge von B im ursprünglichen Komplex P ist x_p, also gilt:

$$x_p = \frac{qx_1 + ry_2 + sx_3}{100}.$$

In derselben Weise gilt für die Komponente C:

$$y_p = \frac{qy_1 + ry_2 + sy_3}{100}.$$

Diese beiden Formeln sind bekanntlich auch der Ausdruck für den mechanischen Schwerpunkt dreier in einem ebenen Dreieck liegenden Massen. Wir können also die Lage des Punktes P nach den gewöhnlichen Regeln der Schwerpunktskonstruktion aus der Lage der gegebenen Punkte 1, 2, 3 und den in diesen Punkten angehäuften Massen q, r, s bestimmen, und umgekehrt die Aufteilung des Komplexes P in q, r, s vornehmen.

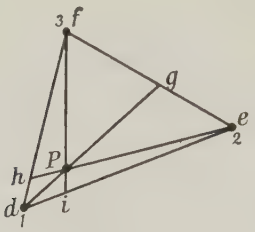


Fig. 57.
Schwerpunktsbeziehung.

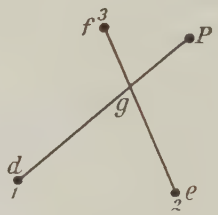


Fig. 58.
Kreuzschema.

Diese Beziehung erleichtert sehr die Interpretation ternärer Diagramme. Oft kommt bei diesen weniger die quantitative als vielmehr die qualitative Seite in Betracht. Nachstehend seien einige Beispiele gegeben:

Eine kongruente ternäre Schmelze P (z. B. ein ternäres Eutektikum, vgl. unten) kann nur dann aus den drei mit dieser Schmelze im Gleichgewicht stehenden Bodenkörpern 1, 2, 3 gebildet werden, wenn P innerhalb des von 1, 2, 3 gebildeten Dreiecks gelegen ist.

Liegt die Schmelze P sehr nahe bei dem Punkte 1 für den einen Bodenkörper, so wird nach der Erstarrung von P überwiegend 1 neben wenig 2 und 3 vorhanden sein. Quantitativ sind die Mengen der gebildeten Bodenkörper (Fig. 57): Pg/dg • 100; (2) Ph/eh • 100; (3) Pi/fi • 100.

2 und 3 sind auch zu finden als Spaltungsprodukte von Pd/dg • 100 des Komplexes g, also ist (2) fg/fe • Pd/dg • 100 und (3) eg/fe • Pd/dg • 100.

Liegt eine Schmelze in bezug auf ihre Bodenkörper wie in Fig. 58 angegeben, so kann ein Schmelzen nur stattfinden, indem 2 und 3 im Verhältnis fg von (2): ge von (3) aufschmelzen, unter Neubildung von festem (1) und der Schmelze. Für diese Erscheinung des inkongruenten Schmelzens wollen wir die Bezeichnung Kreuzschema einführen.

(Ein Beispiel dazu s. Abschn. E, Kap. III im System $KCl—MgCl_2—H_2O$).

2. Das ternäre Eutektikum

Das Konzentrationsdreieck mit der dazu senkrechten Temperaturachse bildet ein Prisma, innerhalb dessen die Gleichgewichtsflächen, -kurven und -punkte liegen müssen. Die Seiten des Prismas enthalten jedesmal das binäre Gleichgewichtsdiagramm für zwei der Komponenten. Ist eine ternäre Schmelze an einem Bodenkörper gesättigt, so sind zwei Phasen vorhanden und folglich nach der Phasenregel noch drei Freiheiten. Setzen wir den Druck als konstant (bei Atmosphärendruck) voraus, so bleiben noch zwei Freiheiten, was sich in der graphischen Darstellung durch eine zweidimensionale Fläche ausdrückt. Die bei verschiedenen Temperaturen an einem Bodenkörper gesättigten Schmelzen liegen also auf einer Fläche im Inneren des Prismas. Schneiden sich zwei Sättigungsflächen, so entsteht eine Kurve für die an zwei Bodenkörpern gleichzeitig gesättigten Schmelzen; schließlich stellt der Schnittpunkt dreier Sättigungskurven eine an drei Bodenkörpern gleichzeitig gesättigte Schmelze, also einen invarianten Punkt des ternären Systems unter dem gegebenen Druck dar.

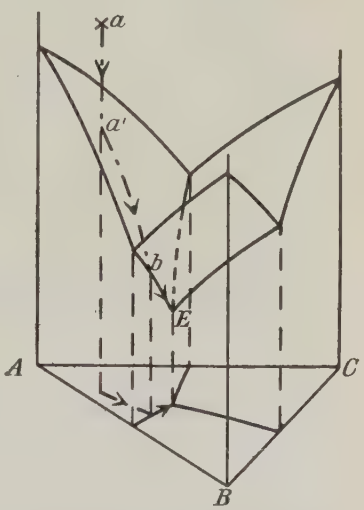


Fig. 59.
Ternäre eutektische Kristallisation.

Wir setzen zunächst den einfachsten Fall voraus, daß als Bodenkörper nur die drei Komponenten auftreten (Fig. 59). Die Sättigungsflächen treffen die Seiten des Prismas in den binären Sättigungskurven, die ternären Sättigungskurven gehen von den binären eutektischen Punkten aus. Es läßt sich beweisen, daß die hinzukommende dritte Komponente die binären eutektischen Temperaturen stets erniedrigt. Folglich ist der Schnittpunkt der drei Kurven im Inneren des Prismas, das ternäre Eutektikum, der tiefste Punkt, bei dem eine Schmelze im System noch möglich ist. Die Projektion der Raumfigur auf die Grundfläche ist in Fig. 60 dargestellt. Liegt die Konzentration a einer Schmelze im Felde $AE_{AB}\,E_{ABC}\,E_{AC}\,A$, so kann diese Schmelze nur mit festem A im Gleichgewichte sein. Die Bodenkörper in den drei Feldern des Dreiecks sind umkreist angegeben. Pfeile auf den Linien im Dreieck, welche wir als Feldergrenzen, oder genauer als Sättigungskurven für zwei Bodenkörper erkennen, zeigen immer die Richtung sinkender Temperatur an. Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich bei der Kristallisation in der Richtung der Pfeile.

Ein Beispiel der in Fig. 59 und 60 dargestellten Verhältnisse bietet die bei 96° schmelzende Rosesche Legierung als ternäres Eutektikum der Metalle Pb, Sn, Bi. Die Komponenten schmelzen bezw. bei 325°, 232° und 268°. Bei mineralogisch-petrologisch wichtigen Systemen sind die Verhältnisse durch das Auftreten binärer und ternärer Verbindungen meist weit komplizierter als bei den Legierungen (s. u.).

Kühlt sich eine ternäre Schmelze, z. B. a in Fig. 59 ab, so wird eine Sättigungsfläche, z. B. diejenige für die Komponente A in einem Punkte a′ getroffen. Durch die Ausscheidung von A nimmt die relative Menge von B und C in der Schmelze zu, und entsprechend sinkt die Kristallisationstemperatur. Die Änderung der Zusammensetzung der Schmelze während der Kristallisation verläuft im Sinne einer Geraden vom Punkte a aus (Fig. 60). In b gesellt sich die Komponente C als Bodenkörper zu A, und der Kristallisationsverlauf schlägt die Kurve bE_{ABC} ein, bis das ternäre Eutektikum E_{ABC} erreicht wird. Der gesamte von

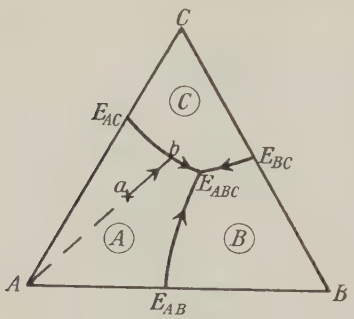


Fig. 60. Ternäre Kristallisationsbahnen im eutektischen Schema.

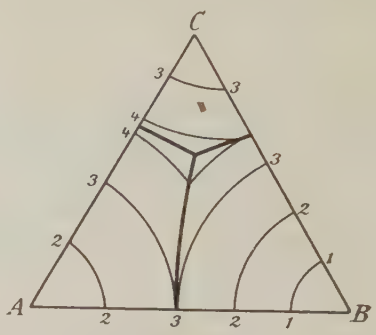


Fig. 61. Isothermen in einem eutektischen Dreistoffsystem.

dem darstellenden Punkte der Schmelze bei der Erstarrung zurückgelegte Weg oder seine Projektion abE_{ABC} heißt die Kristallisationsbahn; sie besteht also aus den Stücken ab und bE_{ABC}. Die Schmelze strebt bei der Kristallisation immer dem ternären Eutektikum zu, wo die Kristallisationsbahn endet und alle schmelzflüssige Phase verschwindet. Über die Bestimmung von Schnitten durch das ternäre Diagramm und ihre Eigenschaften s. ausführliche Angaben bei R. Sahmen und A. v. Vegesack[1]).

Um auch Temperaturen aus den Diagrammen in der Projektion ablesen zu können, werden horizontale Durchschnitte der räumlichen Darstellung, welche also die Zustände bei bestimmten Temperaturen enthalten, als Isothermen projiziert (Fig. 61). Weil eine Ausscheidungsfläche des Raumdiagramms gleichzeitig auch die Sättigungsfläche für eine der Komponenten dargestellt, so geben die Isothermen die Löslichkeit der Komponenten in der ternären Schmelze bei

[1]) R. Sahmen und A. v. Vegesack, Zeitschr. f. phys. Ch. **59**, 1907, 257.

konstanter Temperatur an. Treten nicht nur die Komponenten, sondern auch noch binäre oder ternäre Verbindungen im System auf, so haben die Isothermen als Projektionen der Horizontaldurchschnitte auf dem Grunddreieck immer dieselbe Bedeutung als Löslichkeitskurven für einen einzigen Bodenkörper bei konstanter Temperatur.

3. Weitere ternäre Kristallisationserscheinungen ohne Mischkristallbildung

Eine erste eingehende Beschreibung der ternären Kristallisationsdiagramme verdanken wir H. W. Bakhuis Roozeboom [1]), während

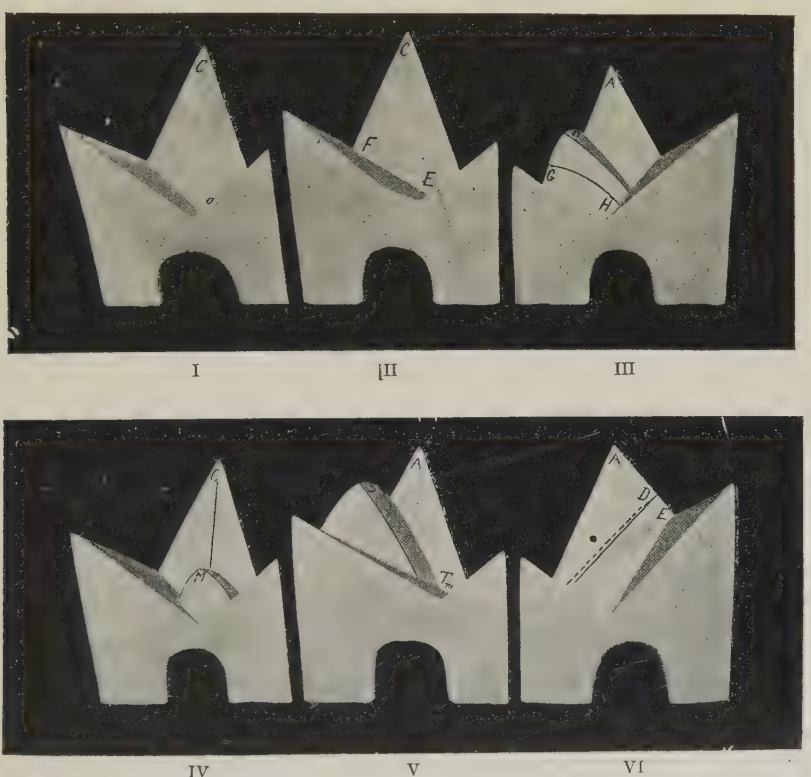


Fig. 62 und 63. Ternäre Kristallisationsmodelle.

F. A. H. Schreinemakers [2]) die erschöpfende Behandlung des Gegenstandes in Angriff genommen hat. Modelle zu den Haupttypen der ternären Kristallisation ohne Mischkristallbildung sind von H. E. Boeke [3])

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 1893, 359.

[2]) F. A. H. Schreinemakers im dritten Teil zu H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1911—1913.

[3]) H. E. Boeke, Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 257.

konstruiert worden. Photographische Abbildungen dieser Modelle finden sich in Fig. 62 und 63[1]). Mit Hilfe dieser Modelle und ihrer Projektionen (Fig. 64—71) lassen sich die wichtigsten Eigenschaften der ternären Kristallisationsdiagramme leicht erläutern und auch auf verwickeltere Fälle anwenden.

Modell I (Fig. 64). Der Fall des ternären Eutektikums, wie in Fig. 59.

Modell II. Eine Komponente A ist dimorph mit enantiotroper Umwandlung (Fig. 65). Der Umwandlungspunkt liegt oberhalb der Tem-

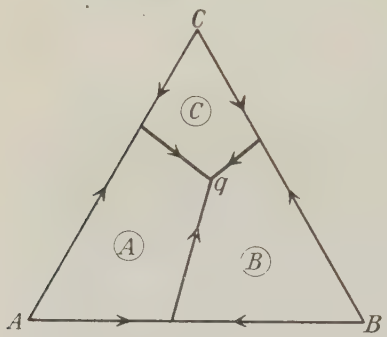


Fig. 64. Ternäres Eutektikum. Zu Modell I.

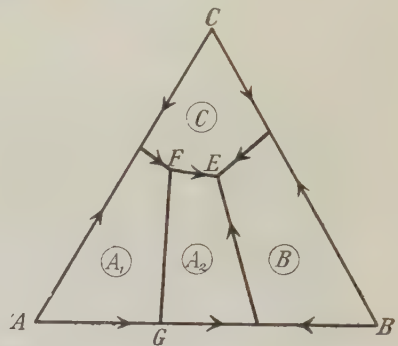


Fig. 65. Umwandlung der Komponente A. Zu Modell II.

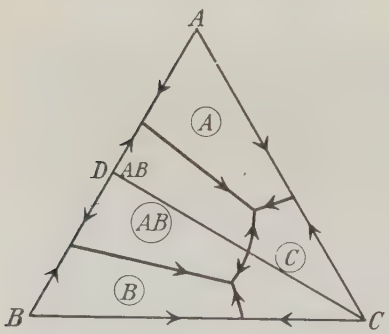


Fig. 66. Kongruent schmelzende binäre Verbindung AB. Zu Modell III.

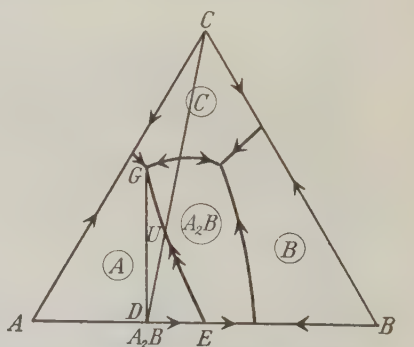


Fig. 67. Inkongruent schmelzende binäre Verbindung A_2B.

peratur des Eutektikums im System A—B und unterhalb derjenigen des Eutektikums von A und C. Die beiden Modifikationen von A besitzen je eine gesonderte Ausscheidungsfläche im Diagramm; diese Flächen schneiden sich in einer horizontalen Linie, der Modifikationskurve (nach SCHREINEMAKERS), weil die Umwandlungstemperatur von A durch weitere Komponenten und Phasen nicht beeinflußt wird (S. 109 und 113).

[1]) Die halbkreisförmigen Ausschnitte an den Modellen dienen lediglich als Handgriffe zum Transport.

Die Lage der beiden Ausscheidungsflächen muß immer so sein, daß ihre instabilen Verlängerungen in heterogene Gebiete eintreten.

Beispiele werden wir im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, $CaO—MgO—SiO_2$ usw. für die Phasen α- und β-$CaO \cdot SiO_2$, Christobalit und Tridymit kennen lernen.

Modell III. Es bildet sich eine binäre Verbindung AB mit kongruentem Schmelzpunkt (D); die Ausscheidungsfläche für AB schneidet die Fläche für die Komponente C, zwei ternäre Eutektika sind vorhanden (Fig. 66). Die Gerade CD zerlegt das Diagramm in zwei selbständige Teildiagramme vom Typus I.

Besonders ist zu beachten, daß die Fläche für AB von dem höchsten Punkte D als dem Schmelzpunkt der reinen Verbindung nach dem Prismeninnern sofort abfällt. Eine horizontale Tangente an diese Fläche ist nur in der Seitenfläche des darstellenden Prismas, d. h. im Teilsystem A—B vorhanden. Man bemerke auch das Maximum der Temperatur auf der die beiden ternären Eutektika verbindenden Kurve E_1E_2; in der Projektion führt die Gerade CD durch dieses Maximum.

Beispiel: Das System NaCl—NaFl—Na_2SO_4[1]) mit dem Doppelsalze $NaFl \cdot Na_2SO_4$.

Der Fall einer inkongruent schmelzenden binären Verbindung läßt sich durch eine Verschiebung der Ausscheidungsfläche für A oder B über das Maximum D hinweg ableiten. In der Projektion Fig. 67 ist dargestellt, wie alle auf der Kurve EG liegenden Punkte der Ausscheidung von Verbindung A_2B unter Resorption des primär auskristallisierten Bodenkörpers A entsprechen (angemerkt durch den Doppelpfeil auf EG). Schmelzen des Gebietes für A_2B, rechts von UC, kristallisieren eutektisch zu $A_2B + B + C$. Zu ihnen gehören diejenigen des Gebietes DEU, welche unter vollständiger Aufzehrung von A die Kurve EU verlassen und eine Kristallisationsbahn im Felde für A_2B einschlagen, bis sie auf die Grenzkurve der Gebiete von A_2B und B gelangen, auf derselben unter Abscheidung von B und A_2B fortschreiten, um zuletzt unter Abscheidung von A_2B, B und C eutektisch zu erstarren. Die Schmelzen DUG zeigen demgegenüber nach anfänglicher Resorption von A unter Neubildung von A_2B eine Strecke lang alleinige Ausscheidung von A_2B, solange sich die Kristallisationsbahn im Felde von A_2B bewegt, endlich auf der Grenzkurve der Gebiete von A_2B und C gleichzeitige Ausscheidung von A_2B und C, schließlich in G eutektische Erstarrung unter Bildung von $C + A_2B + A$. Man beachte das erneute Auftreten von Kristallart A, welche doch zuvor zur Bildung von A_2B resorbiert worden war und nun im Eutektikum wieder erscheint, ein Vorgang, den man geradezu als einen Rekurrenz-Prozeß deuten muß[2]).

[1]) A. Wolters, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **30**, 1910, 55.

[2]) Eine ausführliche Besprechung des hier vorliegenden wichtigen Falles s. u. a. bei H. Brand, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 648ff.; s. dazu aber auch eine wichtige Richtigstellung bei H. E. Boeke, Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 266, Anm. 1; ferner Th. Liebisch, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1915**, 168; Zeitschr. f. anorg. Ch. **99**, 1917, 58.

Modell IV. Eine ternäre Verbindung ABC mit kongruentem Schmelzpunkt tritt auf; die Lage der Ausscheidungsflächen ist derart, daß drei ternäre Eutektika gebildet werden (Fig. 68). Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung ABC ist das Maximum der inneren kuppelförmigen Ausscheidungsfläche. Diese Fläche besitzt in M eine horizontale Berührungsebene, jeder beliebige Vertikalschnitt durch M zeigt

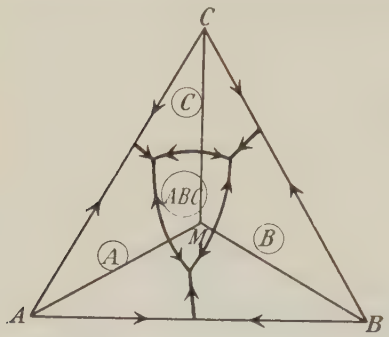


Fig. 68. Kongruent schmelzende ternäre Verbindung ABC. Zu Modell IV.

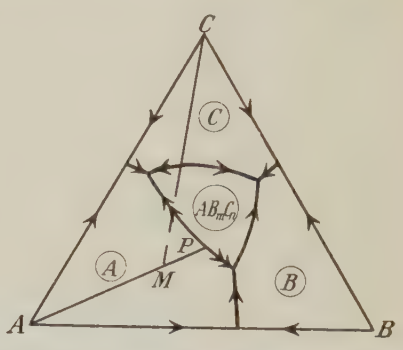


Fig. 69. Inkongruent schmelzende ternäre Verbindung AB_mC_n.

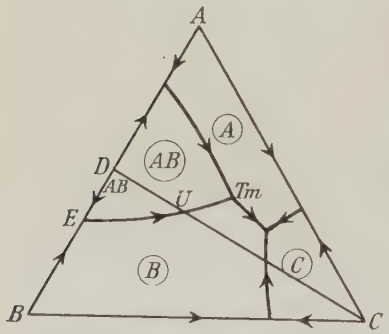


Fig. 70. Minimaltemperatur Tm für die Bildung einer binären Verbindung AB aus ternären Schmelzen. Zu Modell V.

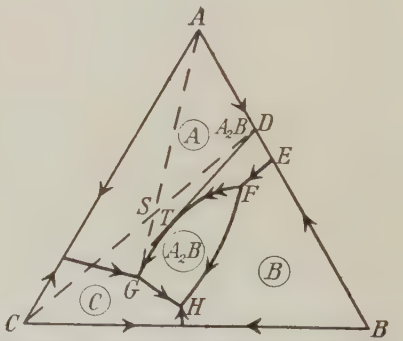


Fig. 71. Maximaltemperatur F für die Bildung einer binären Verbindung A_2B aus ternären Schmelzen. Zu Modell VI.

also ein Maximum in M (Unterschied gegenüber der binären Verbindung). Die Horizontalschnitte (Isothermen) unterhalb M bilden ringförmig geschlossene Kurven. Die Geraden AM, BM und CM zerlegen das Diagramm in drei Teildiagramme vom Typus I. Man beachte, daß diese Geraden die Kurvenstücke zwischen den Eutektika stets in Punkten schneiden, welche Maxima der Temperatur darstellen.

Beispiel für eine kongruent schmelzende ternäre Verbindung: Anorthit $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$.

Der Fall einer inkongruent schmelzenden ternären Verbindung (ternäres „verdecktes Maximum“) ergibt sich aus dem Modell IV durch

Verschiebung der Ausscheidungsfläche einer der Komponenten über das Maximum M hinweg (Fig. 69). Die auf den beiderseits P verlaufenden Kurven liegenden Punkte entsprechen Schmelzen, die unter Ausscheidung der ternären Verbindung AB_mC_n (deren darstellender Punkt sei M) die primär ausgeschiedene Kristallart A resorbieren (daher die Anmerkung von Doppelpfeilen auf den „inkongruenten" Grenzkurven). Komplexe des Gebietes rechts von PM scheiden zuerst A aus; dieses wird alsdann auf der Grenze des Gebietes für die Verbindung AB_mC_n vollständig resorbiert. Die Kristallisationsbahn betritt das Feld der Ausscheidung von AB_mC_n, durchläuft dieses bis zur Grenzkurve und scheidet zuletzt ein Gemenge von AB_mC_n, B und C aus. Komplexe des Gebietes links von PM werden ebenfalls vollständige Resorption der primären Kristallart A zeigen, danach Alleinausscheidung von AB_mC_n, endlich Hinzutreten von Kristallart C und eutektische Erstarrung. Rekurrenzerscheinungen ähnlicher Art wie im Falle der inkongruenten binären Verbindung (s. o.): zuerst resorbierte Kristallart A wird im eutektischen Endpunkte wieder stabil auftreten.

Modell V. Eine binäre Verbindung AB mit kongruentem Schmelzpunkt scheidet sich aus der ternären Schmelze aus, jedoch nur bis zu einer gewissen Minimaltemperatur T_m (Fig. 70; auch oft etwas mißverständlich als „Umwandlungstemperatur" bezeichnet). Unterhalb von T_m stoßen die Ausscheidungsflächen für die Komponenten A und B zusammen. Kristallisiert die Verbindung AB aus einer Schmelze aus, so wird sie unterhalb T_m der Schmelze instabil und muß daher aufgezehrt werden[1]).

Beispiele für eine untere Bildungstemperatur bei ternären Verbindungen: Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ bei $-12°$[2]), Tachhydrit $CaCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$ bei $+22°$[3]).

Modell VI. Eine binäre Verbindung A_2B kann sich aus der binären Schmelze von A und B nicht, wohl aber aus ternären Schmelzen ausscheiden (Fig. 71). Die Verbindung hat daher eine obere Temperaturgrenze F der Bildung aus der Schmelze. Die Tangente TD an die Grenzlinie FTG bestimmt auf dieser einen inkongruenten Teil FT, auf welchem bei Abkühlung unter Aufzehrung von Kristallart A die Verbindung A_2B neu gebildet wird, und einen kongruenten Teil TG, auf dem die Schmelzen gleichzeitig A und A_2B abscheiden (s. a. ausführliche Angaben über derartige Grenzkurven).

Beispiel: Tricalciumsilikat $3\,CaO \cdot SiO_2$ im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (Abschn. B).

---

[1]) Zwischen T_m und dem Punkte U, wo ein Vertikalschnitt durch die darstellenden Punkte für C und AB die Kurve T_mE schneidet (vgl. Fig. 70), befindet sich AB im „Umwandlungsintervall". Der Begriff des Umwandlungsintervalls hat besonders bei den wässerigen Salzlösungen Bedeutung (vgl. Abschn. E).

[2]) J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 1899, 64.

[3]) J. H. van't Hoff, F. B. Kenrick und H. M. Dawson, Zeitschr. f. phys. Ch. **39**, 1902, 27.

Die Grenzen der Ausscheidungsfelder der verschiedenen Bodenkörper unterscheiden wir in den Projektionen Fig. 64—71 nach BAKHUIS ROOZEBOOM als Seitenkurven, wenn sie eine Seite des Dreiecks erreichen, und als Mittelkurven, wenn sie ganz innerhalb des darstellenden Dreiecks gelegen sind. Die Haupteigenschaften der Seiten- und Mittelkurven, die bei der Konstruktion der Modelle maßgebend waren, sind nachfolgend noch einmal kurz zusammengestellt. Die graphisch und rechnerisch mit Hilfe des thermodynamischen Potentiales geführten Beweise s. bei F. A. H. SCHREINEMAKERS (a. a. O.).

a) Alle Seitenkurven, mit Ausnahme derjenigen für enantiotrope Umwandlungen einer Kristallart, welche als Modifikationskurven horizontal verlaufen müssen (Fig. 65), fallen von der Prismenseite ab sofort nach tieferen Temperaturen. Die binären Eutektika und die inkongruenten Schmelzen binärer Verbindungen sind daher keine Maxima der Sättigungskurven zweier Stoffe.

b) Wir bezeichnen die oben bereits wiederholt erwähnten geraden Verbindungslinien der darstellenden Punkte zweier Bodenkörper als Konjugationslinien. Schneidet eine Konjugationslinie die gemeinsame Feldergrenze für die beiden zugehörigen Bodenkörper, so stellt der Schnittpunkt ein Temperaturmaximum dar. Diese wichtige Beziehung[1]) kann nur für Mittelkurven gelten.

In Fig. 66—68 liegt das Maximum der Temperatur auf den Verbindungslinien selbst; in Fig. 69 dagegen ist die Schmelze P mit maximaler Temperatur nicht zwischen den Punkten A und M für die zugehörigen Bodenkörper gelegen, wohl aber auf der Verlängerung der Strecke AM über M hinaus; Punkt Q gehört dagegen wieder dem ersten Typus an.

Mit Hilfe des GIBBSschen Satzes (Temperaturmaximum der Raumkurven auf der Konjugationslinie der zugehörigen Bodenkörper) kann umgekehrt aus Temperaturmessungen auf den Sättigungskurven die Zusammensetzung eines Bodenkörpers abgeleitet oder wenigstens kontrolliert werden, wenn die Zusammensetzung des anderen zugehörigen Bodenkörpers bekannt ist. Sämtliche geraden Linien durch die darstellenden Punkte des einen Bodenkörpers und des Temperaturmaximums auf der zugehörigen Grenzkurve müssen durch den darstellenden Punkt des unbekannten Bodenkörpers gehen (vgl. Fig. 68).

c) Die Temperatur steigt auf den Raumkurven in der Richtung des Punktes, wo die Verlängerung der Feldergrenze die Konjugationslinie der zugehörigen festen Phasen schneidet. Diese Beziehung geht aus b) unmittelbar hervor, wenn man die Grenzkurve instabil bis zum betreffenden Schnittpunkte verlängert denkt.

---

[1]) Zuerst von W. GIBBS (Transact. Conn. Acad. **3**, 1876, 155 f.) abgeleitet, wird dieselbe auch als Theorem von VAN RYN VAN ALKEMADE in der Phasenlehre bezeichnet; s. a. W. D. BANCROFT, The Phase Rule, p. 149.

Mittels der unter a) bis c) genannten Gesetzmäßigkeiten läßt sich auch ohne Raumfigur aus der Projektion die Richtung der fallenden Temperatur allgemein bestimmen; vgl. Fig. 64—71 und die Beispiele im speziellen Teile[1]).

Die folgenden Eigenschaften der Feldergrenzen geben über die Art der Kristallisation auf den Raumkurven Aufschluß. Sie fußen auf dem Schwerpunktsprinzip, das bei den Sätzen a) bis c) noch nicht benutzt wurde. Maßgebend ist die Lage der Grenzkurve und namentlich ihrer Tangente in verschiedenen Punkten in Bezug auf die Konjugationslinie der zugehörigen Bodenkörper. In Fig. 72 ist MTu_4 die Grenze der Felder für zwei Bodenkörper, die ihre darstellenden Punkte in B_1 und B_2 haben. Die Verlängerung der Konjugationslinie B_2B_1 schneidet die Grenzkurve in M. Die Temperatur fällt daher in Richtung des Pfeiles (und des Doppelpfeiles) ab, d. h. die Schmelze u_1 geht bei der Kristallisation in u_2, die Schmelze u_3 in u_4 über. Der Punkt u_3 liegt innerhalb des von u_4, B_1 und B_2 gebildeten Dreiecks, d. h. u_3 spaltet sich bei der Kristallisation in u_4 und gewisse nach der Schwerpunktsbeziehung bestimmbare Mengen der beiden Bodenkörper. Anders jedoch für die Schmelze u_1: hier kann nur das Kreuzschema Anwendung finden, d. h. u_1 geht unter Aufschmelzung von festem B_2 in u_2 und B_1 über. Für die Einteilung der Grenzkurven nach diesen beiden Erscheinungen haben Bakhuis Roozeboom und Schreinemakers Bezeichnungen vorgeschlagen („Schmelzkurve“ und „Umwandlungskurve“), die leicht zu Verwechslungen führen können, jedenfalls wenig einleuchten. Die übersichtlichste Bezeichnung ist wohl kongruente Grenzkurve für den Fall, daß die beiden Bodenkörper bei fortschreitender Abkühlung auskristallisieren (Schmelze u_3), und inkongruente Grenzkurve für den Fall, daß ein Bodenkörper aufgezehrt wird unter Bildung eines zweiten (Schmelze u_1). Die kongruenten Teile von Grenzkurven sind in diesem Abschnitt stets durch einfache Pfeile in Richtung der fallenden Temperatur, die inkongruenten durch Doppelpfeile gekennzeichnet. Der Übergang des inkongruenten zum kongruenten Teile einer Grenzkurve liegt in dem Berührungspunkt der Tangente, die von dem darstellenden Punkte desjenigen Bodenkörpers an die Grenzkurve gelegt werden kann, der von den inkongruenten Schmelzen neu gebildet wird. Im

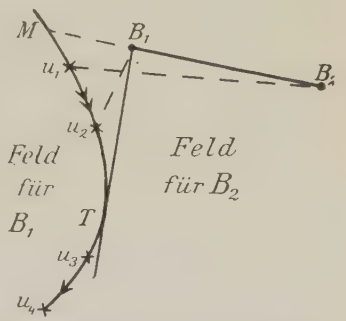


Fig. 72. Kongruente und inkongruente Feldergrenze.

[1]) Vgl. besonders auch die Verhältnisse im System KCl—NaCl—H_2O, Abschn. E.

Falle der Fig. 72 ist also die Tangente B_1T maßgeblich, das Stück MT der Grenzkurve ist inkongruent, die Fortsetzung Tu_3u_4 aber kongruent. Hieraus geht hervor, daß Grenzkurven, bei welchen im stabilen Teile diese Tangente nicht angebracht werden kann, nur kongruent oder nur inkongruent verlaufen. So erkennen wir im Fall der Fig. 67, daß die Grenzkurve EUG auf ihrem ganzen Verlauf inkongruent sein muß, desgleichen in Fig. 69 die Kurvenäste beiderseits P.

Demnach lautet für die kongruente Grenzkurve das Abkühlungs-Reaktionsschema:

$$\text{Lösung } u_3 \longrightarrow \text{Lösung } u_4 + B_1 + B_2 \qquad (1)$$

und für die inkongruente Grenzkurve entsprechend:

$$\text{Lösung } u_1 + B_2 \longrightarrow \text{Lösung } u_2 + B_1. \qquad (2)$$

Das Schema (2) gilt für den Fall, daß festes B_2 im System vorhanden ist und die Umsetzung von B_2 mit der Schmelze unter Neubildung von B_1 möglich ist. In der Praxis wird das letztere durch Überkrustung von B_2 verhindert. Ist festes B_2 nicht vorhanden oder der Reaktion mit der Schmelze entzogen, so verläßt die Schmelze u_1 bei der Abkühlung die Grenzkurve und tritt in das Feld für B_1 auf einer Geraden durch B_1 und u_1. Folglich ist die kongruente Grenzkurve immer eine Kristallisationsbahn, die inkongruente nur so lange, als der aufzuzehrende Bodenkörper vorhanden und reaktionsfähig ist[1]).

Die Wiederauflösung von einmal auskristallisiertem Bodenkörper bei der weiteren Abkühlung kann einer der Hauptgründe für die magmatische Korrosion von Einsprenglingen in Gesteinen sein. Unter Umständen findet dann bei noch tieferer Temperatur wiederum Neubildung des Bodenkörpers statt, was als Rekurrenz einer Mineralausscheidung bezeichnet worden ist. So läßt eine Schmelze der Fig. 71 im Felde für A, rechts von der Geraden AT, zuerst A auskristallisieren; ist die Kristallisationsbahn auf FT angelangt, so wird A wieder aufgezehrt unter Neubildung der Verbindung A_2B. Von T bis G scheidet sich A von neuem neben A_2B aus, und in C muß A wiederum aufgelöst werden, wie wir weiter unten sehen werden. Bei Silikatmagmen, wo viele auftretende Verbindungen die Verhältnisse verwickeln, können derartige Vorgänge häufig stattfinden.

Es bleibt uns noch die Besprechung der Kristallisation in den Quadrupelpunkten als Schnittpunkten dreier Sättigungsflächen und Grenzkurven übrig. In diesen Punkten sind bei gegebenem Druck vier Phasen (eine Schmelze und drei Bodenkörper) im Gleichgewicht miteinander. Die Quadrupelpunkte können nun von dreierlei Art sein:

---

[1]) Die Eigenschaften der Feldergrenzen als kongruente oder inkongruente Kurven und die zugehörigen Kristallisationsbahnen wurden ausführlich besprochen von W. C. Geer, Journ. of Phys. Chem. 8, 1904, 257; vgl. a. G. A. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 265ff.

1. Die drei Raumkurven fallen nach dem Punkte hin ab; es liegt alsdann ein ternäres Eutektikum vor (Fig. 64). Die Schmelze erstarrt ohne Änderung ihrer Zusammensetzung vollständig zu den drei zugehörigen Bodenkörpern, das Eutektikum muß daher notwendigerweise innerhalb des von den drei Bodenkörpern gebildeten Dreiecks liegen. Auch das Umgekehrte trifft zu: liegt der Quadrupelpunkt innerhalb des Dreiecks der Bodenkörper, so ist er ein ternäres Eutektikum. Das Schema der Kristallisation bei Wärmeentziehung lautet:

$$\text{Schmelze } q \longrightarrow B_1 + B_2 + B_3. \qquad (1)$$

2. Zwei Raumkurven fallen in der Richtung des Quadrupelpunktes, während die dritte nach diesem Punkte hin aufsteigt. Die Raumkurven bilden eine „steigende Gabelung“ (s. Modell V, Punkt T_m; Modell VI, Punkt G; vgl. Fig. 70 und 71). Die Temperatur der Schmelze im Quadrupelpunkte kann erst dann weiter abnehmen, wenn der Bodenkörper, dessen Feld innerhalb der steigenden Gabelung liegt, aufgezehrt ist (AB in Fig. 70, A in Fig. 71). Die Reaktion verläuft nach der Schwerpunktsbeziehung im Sinn des allgemeinen Schemas:

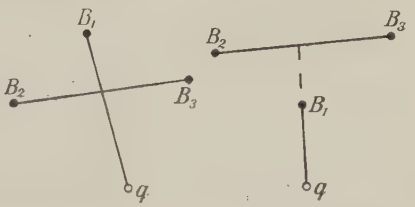


Fig. 73a. Fig. 73b.

$$\text{Schmelze } q + B_1 \longrightarrow B_2 + B_3. \qquad (2)$$

Die Reaktion (2) geht so lange vor sich, bis entweder die Lösung q oder das vorhandene B_1 erschöpft ist, was sich aus der Lage des ursprünglichen Komplexes ersehen läßt: liegt z. B. in Fig. 71 dieser Komplex innerhalb des Dreiecks CDA, so geht die Lösung G zuerst aus, d. h. das Ganze wird im Punkte G fest; liegt der Komplex dagegen rechts von der Linie CD, so ist festes A zuerst aufgebraucht, und die Kristallisationsbahn geht an GH entlang nach tieferen Temperaturen bis zum ternären Eutektikum H.

Für die „steigende Gabelung“ gilt das Kreuzschema (S. 122) und zwar so, daß die Konjugationslinie qB_1 (nicht ihre Verlängerung über q oder B_1 hinaus) die Konjugationslinie B_2B_3 schneidet (Fig. 73a). SCHREINEMAKERS nennt diese Lage in Analogie zu einer astronomischen Bezeichnung „Opposition“.

3. Von den drei Raumkurven fällt nur eine in der Richtung zum Quadrupelpunkte hin: „sinkende Gabelung“ (F in Fig. 71). Das allgemeine Kristallisationsschema lautet in diesem Falle, wenn die drei festen Phasen nicht auf einer Linie liegen:

$$\text{Schmelze } q + B_2 + B_3 \rightarrow B_1. \qquad (3)$$

Die Phase q und B_1 müssen hierbei in „Konjunktion“ in bezug auf die Konjugationslinie B_2B_3 liegen (Fig. 73b).

In speziellen Fällen kommt man mit der Schwerpunktsbeziehung immer gleich zum Ziele, wenn man bedenkt, daß bei Wärmeentziehung im allgemeinen eine Verringerung der Menge der Schmelzlösung stattfindet.

Ergänzung. Oft werden Systeme als binär behandelt, die nach den darin vorkommenden oxydischen Komponenten ternär, quaternär oder noch verwickelter sind. Als Beispiele können die Systeme Albit-Anorthit, $CaO \cdot SiO_2$-Diopsid und Anorthit-Nephelin (vergl. Abschn. B, 2) gelten. Die Besprechung der ternären Kristallisationserscheinungen zeigt, daß dieses Verfahren nur in den besonderen Fällen erlaubt ist, wenn es sich um kongruente Teilsysteme von Mehrstoffsystemen handelt. So dürfen wir auch in den Diagrammen Fig. 66 und 68 wohl eine Zerlegung des Mehrstoffsystems A-B-C in zwei bezw. drei Teilsysteme A-D-C und B-D-C bezw. A-B-M, B-C-M und A-C-M vornehmen. Es wäre aber unzulässig in Fig. 70 etwa AB und C als Komponenten eines binären Teilsystemes anzusprechen. Ähnliches gilt für AB_mC_n (M) und C in Fig. 69 und ganz besonders für A_2B—C in Fig. 71. Zwischen A_2B und C kristallisiert aus keiner Schmelze die Verbindung A_2B als Erstausscheidung.

4. Mischkristalle in Dreistoffsystemen

Die eingehende theoretische Behandlung der Mischkristallbildung in ternären Systemen ist von F. A. H. Schreinemakers[1]) in Angriff genommen worden. Im nachstehenden sind nur die Hauptsachen erwähnt; die Zahl der wirklich möglichen Fälle ist außerordentlich groß.

Die Kristallisationserscheinungen sind erheblich andersartig, je nachdem nur zwei der drei Komponenten zur Mischkristallbildung fähig sind, während die dritte eine Sonderstellung einnimmt, oder aber die Bildung von Mischkristallen möglich ist, die alle drei Komponenten in wesentlicher Menge enthalten.

a) Die Komponenten A und B bilden Mischkristalle, C tritt in die Mischkristalle nicht ein[2]). Die Mischkristallbildung zwischen A und B kann nach den fünf verschiedenen S. 103ff. beschriebenen Typen stattfinden (unbegrenzt ohne oder mit Minimum bezw. Maximum, beschränkt mit Eutektikum oder mit Übergangspunkt). Wir wollen zunächst den einfachsten Fall betrachten, daß die Ausscheidungslinie vom Schmelzpunkt der Komponente A nach dem Schmelzpunkt von B hin stetig abfällt. Die ternäre Ausscheidungsfläche besteht dann aus zwei

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 1905, 169; **51**, 547; **52**, 513. Eine weitere ausführliche Behandlung ternärer Gleichgewichtserscheinungen bei Mischkristallbildung s. bei N. Parravano und G. Sirovich, Gazz. chim. ital. **41**, 1911, 417ff.

[2]) S. dazu a. Th. Liebisch, Sitzgs.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1920**, 426.

Teilen, einem für die Komponente C und einem für die Mischkristalle [A, B], welche Teile sich in einer Raumkurve für die Sättigung an zwei Bodenkörpern schneiden (Fig. 74). Diese Kurve verbindet die eutektischen Punkte zwischen A und C bezw. B und C, sie kann stetig abfallen oder auch ein Minimum bezw. Maximum aufweisen. Ein ternäres Eutektikum ist in diesen Fällen somit nicht vorhanden. Die Linie $E_{AC}E_{BC}$ kann als eutektische Linie bezeichnet werden.

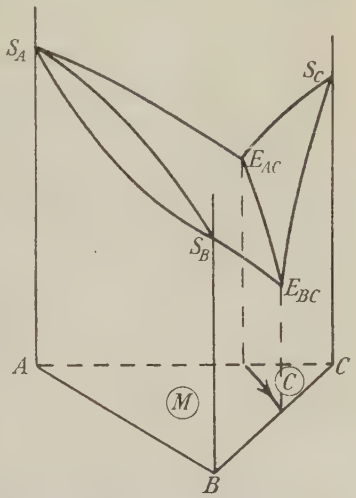


Fig. 74. Binäre Mischkristalle [A, B] im ternären System.

Wie man sieht, wird in Fig. 74 die eutektische Temperatur E_{BC} durch das Hinzutreten der dritten Komponente zur Schmelze erhöht, während E_{AC} durch die dritte Komponente erniedrigt wird. Hier gilt eine Regel, welche der von KONOWALOW für binäre Systeme (s. S. 105) analog ist und mit Rücksicht auf die Schwerpunktsbeziehung unmittelbar einleuchtet. In Fig. 75 ist die Schmelze u_1 mit einem festen Komplex aus Mischkristallen a und Komponente C im Gleichgewicht; u_1 enthält aber mehr B als der feste Komplex, weil im Dreieck acu_1 der Eckpunkt u_1 nach B gerichtet ist. Bei der Kristallisation vermehrt sich die Menge des festen Komplexes, und u_1 muß sich folglich von der Linie aC entfernen; die Temperatur auf der Raumkurve fällt vom Eutektikum E_{AC}

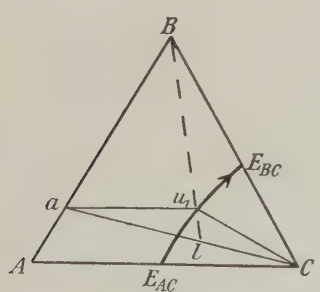


Fig. 75.

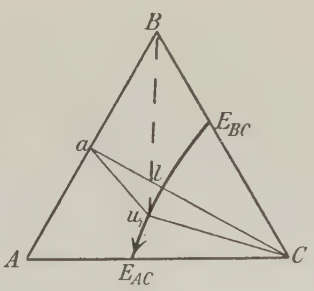


Fig. 76.

ab. Das Umgekehrte ist in Fig. 76 der Fall: die Schmelze u_1 enthält weniger B als der feste Komplex aC, und bei der Kristallisation unter Temperaturabnahme bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze mithin in der Richtung nach E_{AC}. Den zu u_1 gehörigen festen Komplex definiert SCHREINEMAKERS als den Schnittpunkt l von aC und u_1B und

nennt ihn den übereinstimmenden Komplex. Die erwähnte Regel[1]) läßt sich dann allgemein folgendermaßen aussprechen:

Die eutektische Erstarrungstemperatur zweier Körper wird durch Zusatz eines neuen Bestandteiles

1. erniedrigt, wenn die Schmelze einen größeren Gehalt an dem neuen Bestandteil hat als der übereinstimmende Komplex;

2. erhöht, wenn die Schmelze einen kleineren Gehalt an dem neuen Bestandteil hat als der übereinstimmende Komplex.

Noch übersichtlicher ist vielleicht die folgende Fassung:

Im Dreieck der koexistierenden Phasen (au_1C in Fig. 75, 76) geben diejenigen Seiten, die im darstellenden Punkt der Schmelzen zusammentreffen, die Pfeilrichtung für fallende Temperatur und somit die Kristallisationsbahn an.

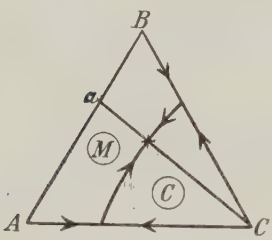


Fig. 77. Minimum auf der eutektischen Linie.

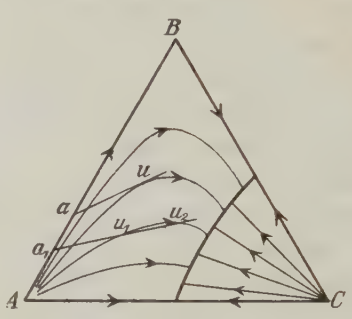


Fig. 78. Kristallisationsbahnen für fraktionierte Mischkristallbildung [A, B].

Aus dem letzteren Satze zeigt sich sofort die weitere wichtige Beziehung (schon von W. Gibbs angegeben): ein Minimum oder Maximum der Raumkurve tritt dort auf, wo die Schmelze und die zugehörigen Bodenkörper im Diagramm auf einer Geraden liegen (Fig. 77 für den Fall des Minimums).

Außer der Raumkurve für Schmelzen im Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern sind die Kristallisationsbahnen bei der Ausscheidung eines Bodenkörpers von Interesse. Für die Komponente C sind diese Bahnen, wie schon früher erwähnt (S. 124), Geraden durch den Eckpunkt C. Für die Mischkristalle dagegen, die ihre Zusammensetzung während der Kristallisation fortwährend ändern, sind die Kristallisationsbahnen gebogene Linien. Wir müssen hier wie bei den binären Systemen (S. 104f.) zwei wesentlich verschiedene Fälle unterscheiden, nämlich die fraktionierte und die einheitliche Mischkristallbildung. Die

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Ch. **50**, 1905, 198.

erstere bei den Mineralien häufige Erscheinung tritt ein, wenn die einmal ausgeschiedenen Kristalle der Reaktion mit der Lösung entzogen werden und mit Zonenstruktur kristallisieren, die zweite, wenn sich die Mischkristalle mit der Schmelze fortwährend ins Gleichgewicht setzen. Die Kristallisationsbahn hat in den beiden Fällen verschiedene Gestalt und Lage. In der Praxis verläuft die Erstarrung wohl weder streng nach der einen noch der anderen Art, sondern auf einem mittleren Wege. Die Kristallisationsbahn läßt sich alsdann nicht genauer festlegen.

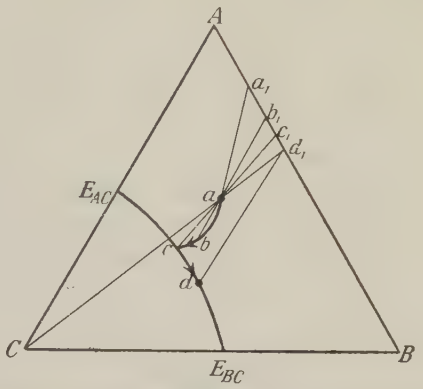


Fig. 79. Kristallisationsbahn für einheitliche Mischkristallbildung [A, B].

Für die fraktionierte Mischkristallbildung lassen sich die Kristallisationsbahnen am einfachsten angeben: sie bilden ein vom höchsten Punkt der Fläche $S_A S_B E_{BC} E_{AC}$ (Fig. 74) ausgehendes Kurvenbüschel (Projektion in Fig. 78). Die Richtung der Kurven in einem jeden beliebigen Punkte ergibt sich einfach durch die folgende Überlegung: wird von der Schmelze u_1 (Fig. 78) eine kleine Strecke $u_1 u_2$ der Kristallisationsbahn zurückgelegt, so kann die Änderung der Mischkristalle a_1 vernachlässigt werden, und es liegen mithin a_1, u_1 und u_2 auf einer Geraden; im Grenzfall, daß $u_1 u_2$ unendlich klein ist, ist $a_1 u_1$

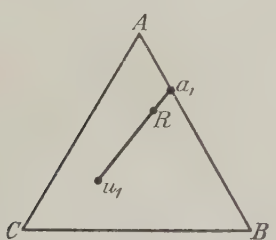


Fig. 80. Die Restmethode.

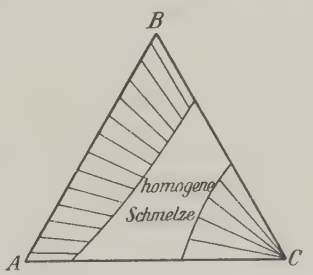


Fig. 81. Ternäre Isotherme für ein System A-B-C mit eutektischer Linie.

die Tangente an die Kristallisationsbahn. Es gilt somit die Regel: Bei der fraktionierten Mischkristallbildung ist in jedem Punkt einer Kristallisationsbahn die Tangente nach dem zur Schmelze gehörigen Mischkristallpunkt gerichtet.

Die Kristallisationsbahn bei der Bildung einheitlicher Mischkristalle ist in Fig. 79 abgeleitet. Die Schmelze trifft beim Abkühlen die Ausscheidungsfläche der Mischkristalle [A, B] in a und läßt eine

kleine Menge Mischkristalle a_1 auskristallisieren. Hat die Zusammensetzung der Schmelze sich bis zum Punkte b geändert, so werden die Mischkristalle durch b_1 dargestellt. Immer muß die Konjugationslinie durch den Punkt a des ursprünglichen Komplexes gehen. Schließlich tritt auch Sättigung an der Komponente C ein, und zwar dort, wo die Kristallisationsbahn die Sättigungskurve $E_{AC}E_{BC}$ erreicht.

Die Kristallisation folgt dann weiterhin dieser Kurve, bis der letzte Rest der Schmelze in d völlig verfestigt ist, was eintreten muß, sobald die Konjugationslinie von C nach dem zu d gehörigen Mischkristall d_1 durch den Punkt a des ursprünglichen Komplexes geht. Dieser Komplex hat sich dann in Komponente C und einheitliche Mischkristalle d_1 getrennt.

Die experimentelle Bestimmung der neben einer Schmelze vorhandenen einheitlichen Mischkristalle (z. B. a_1 in Fig. 78 und 79) läßt sich durchführen nach der von SCHREINEMAKERS und BANCROFT angegebenen und vielfach benutzten Restmethode, die auch sonst in ternären Systemen eine allgemeine Anwendbarkeit besitzt. Man scheidet aus einer Schmelze u_1 (Fig. 80) den koexistierenden Bodenkörper möglichst rein ab, was bei gewöhnlicher Temperatur aus der teilweise glasig erstarrten Schmelze oder bei hoher Temperatur etwa durch Filtrieren, Zentrifugieren (S. 92) oder dergleichen geschehen kann. Man erhält in dieser Weise niemals den reinen Bodenkörper a_1, sondern einen „Rest" R, der aus Bodenkörper a_1 und Schmelze u_1 besteht. Die Punkte u_1, R und a_1 liegen auf einer geraden Linie. Bestimmt man somit die Zusammensetzung der Schmelze u_1 und des Restes R analytisch, so wird a_1 als Verlängerung von u_1R auf der Dreiecksseite AB gefunden.

Liegt der gesuchte Bodenkörper nicht auf einer Dreiecksseite, so ist die Analyse von zwei Schmelzen und zwei zugehörigen Resten notwendig. Der Schnittpunkt der beiden so gefundenen Geraden gibt die Zusammensetzung des Bodenkörpers an. Bedingung ist allein, daß neben den Schmelzen derselbe und nur ein einziger Bodenkörper vorhanden ist. Meist wird man mehr als zwei Reste und Schmelzen analysieren und auf diese Weise die Zusammensetzung des Bodenkörpers als gemeinsamen Schnittpunkt mehrerer Geraden feststellen.

Wie die Kristallisationsbahnen (Fig. 78), so geben auch die Isothermen als horizontale Durchschnitte der Raumfigur ein Bild von deren Gestalt. In Fig. 81 ist die Isotherme für eine Temperatur oberhalb der beiden Eutektika angegeben. Zusammengehörige Schmelzen und Bodenkörper sind durch Linien verbunden.

Ein Beispiel für die in Fig. 74 dargestellten Verhältnisse (lückenlose Mischkristallreihe ohne Minimum oder Maximum zwischen A und B, Eutektika zwischen A und C bezw. B und C) hat F. MATTHES[1]) im System $PbCl_2$—$PbBr_2$—PbJ_2 angetroffen. Besondere Bedeutung hat auch das von N. L. BOWEN[2]) untersuchte System Diopsid-Albit-Anorthit gewonnen (s. Abschn. B, 2).

[1]) F. MATTHES, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **31**, 1911, 364.
[2]) N. L. BOWEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 23—50.

Der Fall eines Minimums oder Maximums in der Erstarrungskurve der Mischkristalle [A, B] wird durch die Angabe einer Reihe von Isothermen leicht gekennzeichnet. So ist als Beispiel in Fig. 82 ein Minimum m_1 in der Mischkristallkurve und ein gleichzeitiges Minimum m_2 in der Raumkurve zwischen den Eutektika dargestellt[1]). Weil die Sättigungsfläche der Mischkristalle in das Innere des Prismas hinein nach tieferen Temperaturen abfällt, muß m_2 niedriger als m_1 liegen; man nennt die Kurve $m_1 m_2$ daher auch die Tallinie. Die Kristallisationsbahnen für fraktionierte Mischkristallbildung weisen in diesem Fall ein eigenartiges Verhalten auf. Sie bestehen (Fig. 83) aus zwei von den Eckpunkten A und B ausstrahlenden Kurvenbüscheln und einer einzigen Tallinie. Die letztere hat W. Ostwald[2]) als unüberschreitbare Linie bezeichnet. Sie spielt auch bei den ternären Mischkristallen eine wesentliche Rolle.

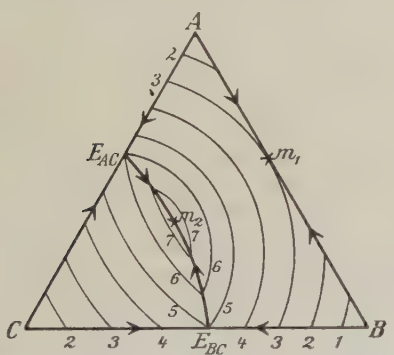


Fig. 82. Isothermen bei einem binären (m_1) und einem ternären (m_2) Minimum.

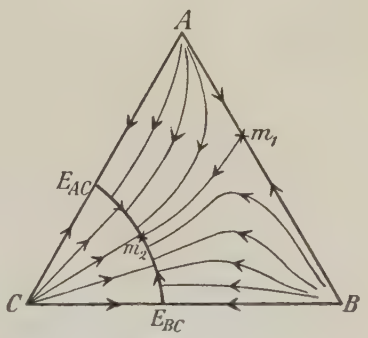


Fig. 83. Kristallisationsbahnen für ein ternäres System mit binärem und ternärem Minimum.

Für eine beschränkte isomorphe oder eine isodimorphe Mischkristallbildung zwischen A und B liegen die Verhältnisse insofern anders, als jetzt drei ternäre Erstarrungskurven auftreten, und zwar ausgehend vom Eutektikum E_{AC}, vom Eutektikum E_{BC} und von dem invarianten Punkt (Eutektikum oder Übergangspunkt) im Mischkristallsystem. Diese drei ternären Erstarrungskurven können entweder in einem ternären Eutektikum oder in einer steigenden oder sinkenden Gabelung zusammentreffen, wie es nach den Darlegungen auf S. 133

[1]) S. dazu Th. Liebisch und E. Vortisch, Sitzgs.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1920**, 435ff.; über das System $NaCl-BaCl_2-SrCl_2$ auch N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **38**, 1914, 215. Ferner K. Scholich, ebenda, Beil.-Bd. **43**, 1920, 242, welcher gleiche Verhältnisse im Teilsystem $KCl-NaCl-KCl \cdot CaCl_2$ angetroffen hat.

[2]) W. Ostwald, Abhdl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **25**, 1900, 413. Die Annahme von Ostwald, daß alle unüberschreitbaren Linien Geraden seien, hat sich jedoch als unrichtig herausgestellt (s. F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Ch. **43**, 1903, 671).

klar sein wird. Allgemein gilt, daß der eutektische oder Übergangspunkt in der Mischkristallreihe durch Zufügung der Komponente C erniedrigt wird, während für die beiden anderen Raumkurven die SCHREINEMAKERSsche Regel (S. 137) maßgebend ist, also entweder ein Steigen oder ein Fallen nach dem Prismeninneren zu eintreten kann.

Als Beispiel ist in Fig. 84 eine isodimorphe Mischkristallbildung zwischen A und B mit Übergangspunkt und eine ternäre steigende Gabelung der Raumkurven dargestellt. Im binären Teilsystem A—B ist die inkongruente Schmelze mit den Mischkristallen b und c im Gleichgewicht (s. S. 106); sie enthält mehr an der Komponente A als beide Mischkristallarten. Durch die Beimischung der Komponente C im ternären System wird die Gleichgewichtstemperatur für die drei Phasen erniedrigt. Eine Schmelze auf der ins Dreiecksinnere verlaufenden Kurve hat einen größeren Gehalt an dem neuen Bestandteil C als der übereinstimmende Komplex, den man unschwer auf der Dreiecksseite AB als Schnittpunkt mit der Geraden durch C und den darstellenden Punkt dieser Schmelze

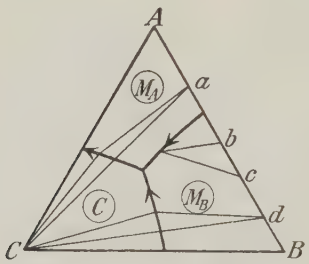


Fig. 84. Binäre isodimorphe Mischkristalle im ternären System.

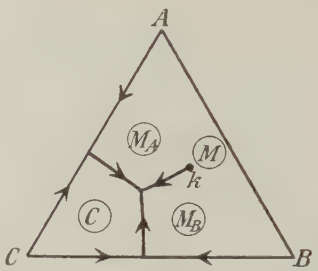


Fig. 85. Kritischer Entmischungspunkt.

findet. Im Sinne der Regel von SCHREINEMAKERS ist dadurch der Verlauf der Kristallisationsbahn qualitativ festgelegt. (In Fig. 84 ist der übereinstimmende Komplex nicht besonders vermerkt.)

Die Kristallisationsbahnen und Isothermen bieten im Falle der Mischungslücke zwischen A und B keine prinzipiell neuen Erscheinungen im Vergleich zu dem oben für die lückenlose Mischkristallreihe [A, B] besprochenen.

Ein besonderer Fall, der wie das Vorhergehende bei den künftigen petrogenetischen Forschungen voraussichtlich wichtige Anwendungen finden wird, tritt ein, wenn aus der Schmelze gebildete Mischkristalle sich bei fortschreitender Abkühlung entmischen, wie etwa im System NaCl—KCl (S. 118) oder vielleicht auch im System Albit—Orthoklas (Abschn. B, 2). Die Sättigungsfläche der Mischkristalle ist dann oberhalb der Entmischungstemperatur einheitlich, weist aber unterhalb des Entmischungspunktes eine Zweiteilung auf. Dieser kritische Entmischungs- oder Mischpunkt (k) ist der Endpunkt einer ternären Sättigungskurve wie in der Projektion Fig. 85 angegeben.

H. Gemsky[1]) hat ein Beispiel für einen kritischen Mischpunkt im System $KCl—NaCl—BaCl_2$ gefunden. Ein anderes schönes Beispiel s. bei K. Scholich im System $KCl—NaCl—MgCl_2$ und nach W. Schäfer im System $CaCl_2—BaCl_2—SrCl_2$. Die Grenzkurve beginnt in diesem Falle erst bei dem ternären Komplex k, doch war eine nähere Bestimmung der Felder für die Mischkristalle M (ABk) nicht möglich. Die kritische Entmischungstemperatur für die homogenen α-Mischkristalle von KCl und NaCl im ternären System wird erhöht, wie dies E. Vortisch[2]), H. Brand[3]), K. Treis[4]) und K. Scholich[5]) gefunden haben.

b) Ternäre Mischkristalle ohne Mischungslücke. Scheiden sich die drei Komponenten A, B, C in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen aus der Schmelze aus, so läßt sich das Gleichgewichtsdiagramm in seiner allgemeinen Gestalt leicht überblicken. Nur eine Schmelzfläche tritt alsdann auf, mit einer zugehörigen Mischkristallfläche, die immer unterhalb der Schmelzfläche gelegen sein muß. In den Schmelzpunkten der reinen Komponenten treffen die beiden Oberflächen zusammen, sie haben je eine gemeinsame Tangente in binären Minima oder Maxima, und berühren sich in ternären Minima, Maxima oder Sattelpunkten (s. u.). Jedem Punkte der Schmelzoberfläche entspricht im Gleichgewichtsfalle ein einzelner Punkt der Mischkristallfläche. Hierdurch findet die Kristallisationsbahn einer fraktioniert kristallisierenden Schmelze nach der Tangentenbeziehung ihre Richtung in jedem Punkte vorgezeichnet (Fig. 87). In Fig. 86 ist der einfachste Fall einer stetig nach einer Seite abfallenden lückenlosen Schmelz- und Mischkristallfläche dargestellt ($S_C > S_B > S_A$). Isotherme Schnitte durch das Raumdiagramm, also horizontale Ebenen parallel zur Grundfläche ABC, zerlegen dasselbe derart, daß zwei Schnittkurven auftreten, eine l- (liquidus-) Kurve und eine s- (solidus-) Kurve. Ein Komplex der Zusammensetzung x ist bei der diesem Schnitt entsprechenden Temperatur in die im Gleichgewicht befindlichen Phasen Schmelze a und Mischkristall a_1 zerlegt (Fig. 87). In Fig. 87 sind einige Kristallisationsbahnen für diesen Fall angegeben.

Besondere Punkte der Schmelzoberfläche treten dort auf, wo eine horizontale Tangentialebene angebracht werden kann und sich die Schmelz- und Mischkristalloberflächen mithin berühren. Hier sind drei mathematisch gleichwertige Fälle möglich:

[1]) H. Gemsky, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **36**, 1913, 513. Eine andere Deutung der Ergebnisse dieser Arbeit gab E. Jaenecke, ebenda Beil.-Bd. **38**, 1915, 501; eine Entgegnung von E. Vortisch s. ebenda S. 513ff., endlich s. E. Jaenecke, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 271, 358.

[2]) E. Vortisch, Zentr.-Bl. f. Min **1919**, 293.

[3]) H. Brand, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 627.

[4]) K. Treis, ebenda **37**, 1914, 766.

[5]) K. Scholich, ebenda Beil.-Bd. **43**, 1920, 251ff., s. dort auch eine einfache Herleitung für die Kristallisation des vorliegenden Falles mit Hilfe des thermodynamischen Potentiales.

1. Ternäres Maximum: die Flächen sind nach unten konkav.
2. Ternäres Minimum: die Flächen sind konvex nach unten.
3. Ternärer Sattelpunkt: die Flächen sind teils konkav, teils konvex nach unten (s. Fig. 88).

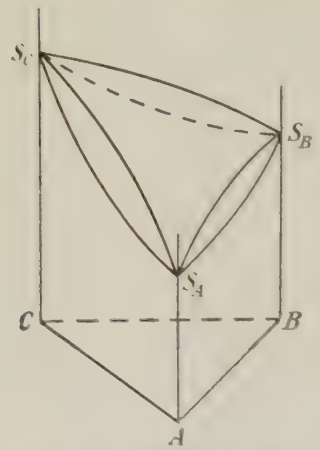


Fig. 86. Lückenlose ternäre Mischkristalle.

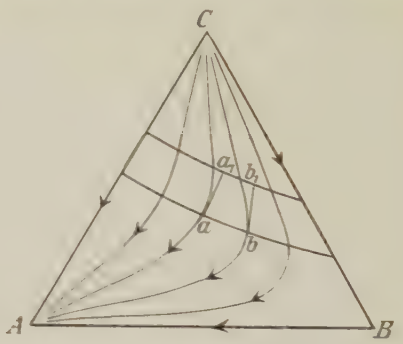


Fig. 87. Kristallisationsbahnen ternärer Mischkristalle.

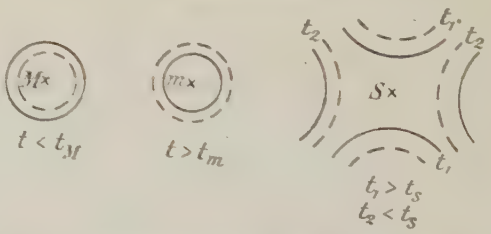


Fig. 89. Isothermen in der Nähe der Indifferenz-Punkte ternärer Mischkristalle.

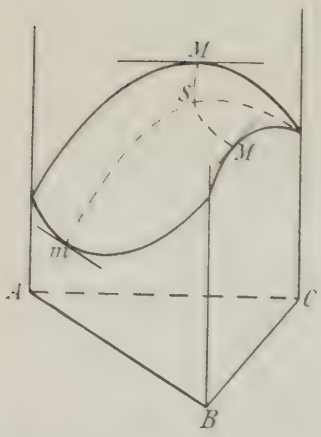


Fig. 88. Sattelpunkt ternärer Mischkristalle.

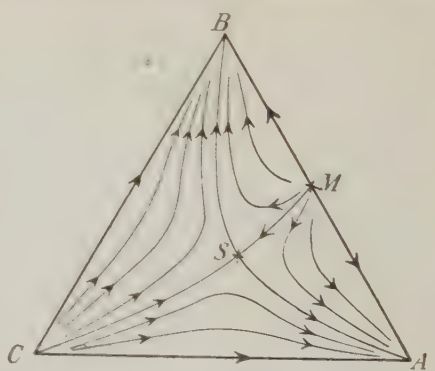


Fig. 89a. Kristallisationsbahnen eines ternären Mischkristallsystems mit Sattelpunkt.

In Fig. 89 sind einige Isothermen in der Nähe des besonderen („indifferenten") Punktes gezeichnet, und zwar die Linien für die Mischkristalle gestrichelt. Man sieht, daß beim Sattelpunkt für eine Temperatur $t_1 > t_s$ die Isotherme der Schmelze, dagegen für $t_2 < t_s$ diejenige der Mischkristalle dem Punkte S am nächsten liegt.

Ein vorzügliches Beispiel für den Fall (3) s. im System Na_2CO_3—K_2CO_3—$CaCO_3$, in welchem durch ein Minimum im Teilsystem K_2CO_3—Na_2CO_3 sowie ein Maximum im Teilsystem Na_2CO_3—$Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$ ein Sattelpunkt zustande kommt. Gleichzeitig ergibt sich hier ein Beispiel für den Fall Fig. 82 mit eutektischer Linie[1]).

Ein weiteres Beispiel für den Sattelpunkt wurde von G. Bruni und F. Gorni[2]) in einem System von drei Benzolderivaten angetroffen.

In den indifferenten Punkten besitzen Schmelze und Mischkristalle die gleiche Zusammensetzung, und die Schmelze ändert sich daher während der Kristallisation nicht. Für Schmelzen außerhalb der indifferenten Punkte treten Kristallisationsbahnen und unüberschreitbare

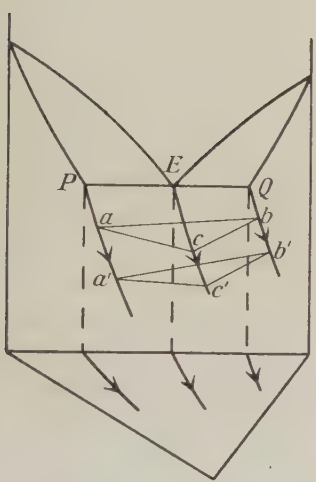


Fig. 90. Kurventriade, von binärer Mischungslücke mit Eutektikum ausgehend.

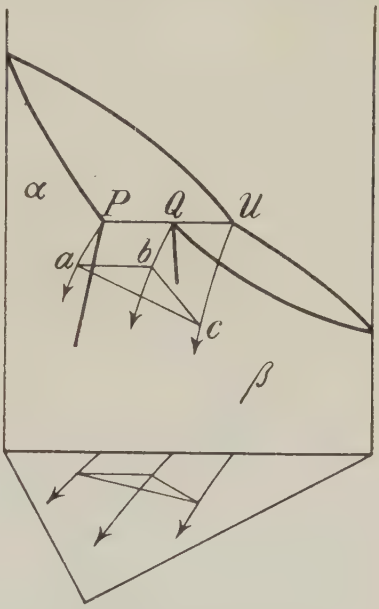


Fig. 91. Kurventriade von binärem Übergangspunkte ausgehend.

Linien auf, die als Beispiel in Fig. 89a für ein binäres Maximum zwischen A und B und einen Sattelpunkt S gezeichnet sind.

c) Ternäre Mischkristalle mit Mischungslücke. Liegt eine beschränkte isomorphe oder isodimorphe Mischkristallbildung zwischen den drei Komponenten vor, so ist die Mannigfaltigkeit der möglichen Typen sehr groß. Wir greifen nur einige Fälle heraus, die petrologisch schon von einigem Interesse geworden sind. Für die Sättigung an jeder ternären Mischkristallart ist ein Flächenpaar vorhanden, das die Zusammensetzung der Schmelze und der zugehörigen gesättigten Mischkristalle angibt. Schneiden sich die Schmelzflächen zweier Flächenpaare,

[1]) Siehe P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Ch. **106**, 1919, 131.

[2]) G. Bruni und F. Gorni, Atti d. R. Accad. d. Linc. Rom **9**, 1909, II, 326. Auf S. 232 eine Übersicht über die ternäre Mischkristallbildung, von G. Bruni.

so stellt die Schnittlinie Schmelzen mit zwei Bodenkörpern dar. Zu jedem Punkte einer solchen Schnittlinie gehört bei gegebener Temperatur je ein Punkt der beiden Mischkristallflächen. Diese drei Punkte für die im Gleichgewicht befindlichen Phasen bilden somit ein horizontales Dreieck (z. B. abc in Fig. 90 u. 91, wo die vorderen Wandungen des Prismas fortgelassen sind). Nennen wir die drei zusammengehörigen Raumkurven, welche die Zusammensetzung der Schmelze und der beiden Bodenkörper angeben, eine Kurventriade, so gilt somit der Satz:

Die Kurventriade ist der geometrische Ort der Eckpunkte des sich parallel zu sich selbst verschiebenden Dreiphasendreiecks.

Bei der Kristallisation entfernt sich der darstellende Punkt c der Schmelze von dem Punkte des übereinstimmenden Komplexes der ausfallenden Bodenkörper (S. 135f.), also von der geraden Linie zwischen a und b, bezw. deren Verlängerung. Die Richtung der Kristallisationsbahn ist gleichzeitig die Richtung der fallenden Temperatur auf der Raumkurve. Wir kommen somit in Analogie mit den in Fig. 75 und 76 (S. 135f.) dargestellten Beziehungen bei binären Mischkristallen im ternären System zu der Regel: die Seiten des Dreiphasendreiecks, die im darstellenden Punkte der Schmelze zusammentreffen, geben die Pfeilrichtung der Kristallisationsbahn auf der Flüssigkeitskurve (Ec) und damit auch auf den Mischkristallkurven (Pa und Qb) der Triade an.

Man beachte, daß im Falle der Mischungslücke mit binärem Eutektikum (Fig. 90) die Flüssigkeitskurve Ec inmitten der Mischkristallkurven Pa und Qb gelegen ist, im Falle der Mischungslücke mit Übergangspunkt (Fig. 91) aber die Flüssigkeitskurve außerhalb der Mischkristallkurven verläuft.

Schrumpft das Dreiphasendreieck zu einer Linie zusammen, so besitzt die Kurventriade an der Stelle ein Minimum oder ein Maximum; die Pfeilrichtung der Kristallisationsbahn ist in diesem Falle unbestimmt.

Jede von zwei Flächenpaaren gebildete Kurventriade erfordert ein drittes Flächenpaar: tritt z. B. das Flächenpaar für Schmelze + Mischkristalle mit derjenigen für Schmelze + Mischkristalle α zu einer Kurventriade zusammen, so geht durch zwei der Kurven der Triade das Flächenpaar des Gleichgewichtes Mischkristalle α + Mischkristalle β.

Im Schnittpunkt dreier Schmelzflächen befindet sich der Punkt für eine Schmelze mit drei Bodenkörpern. Dieser Quadrupelpunkt kann ternäres Eutektikum oder Gabelpunkt sein[1]).

Nehmen wir an, daß die Komponenten A, B und A, C in allen Verhältnissen feste Lösungen bilden und daß zwischen B und C eine Lücke (mit Eutektikum oder Übergangspunkt) besteht, so tritt im ternären

[1]) Eine theoretische Erörterung siehe bei R. Sahmen, Zeitschr. f. phys. Ch. **79**, 1912, 421.

System ein ternärer kritischer Mischpunkt auf, wo die Kurventriade in einen Punkt zusammenläuft (Fig. 92). Eine ausführliche Erörterung dieser Fälle siehe bei W. SCHÄFER[1]).

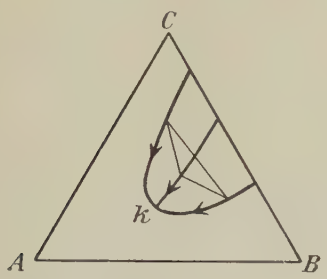


Fig. 92. Kritischer Mischpunkt ternärer Mischkristalle.

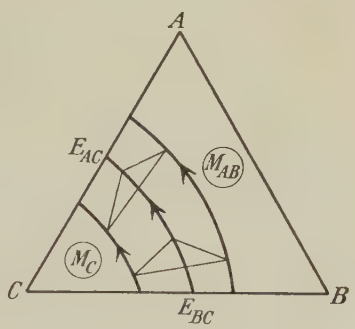


Fig. 93. Ternäre Mischkristallbildung mit Lücke.

Ein solcher Fall wurde von R. B. SOSMAN für Mischungen von Diopsid, Enstatit und Hypersthen aus analytischen Daten statistisch abgeleitet (s. Abschn. B, 2). Ebenfalls zeigen die kalkarmen Granate mit Pyrop, Almandin und Spessartin als Komponenten eine ternäre Mischungslücke mit kritischem Mischpunkt (s. nach H. E. BOEKE, Abschn. B, 2).

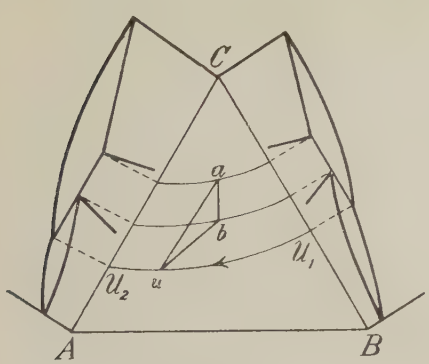


Fig. 94.

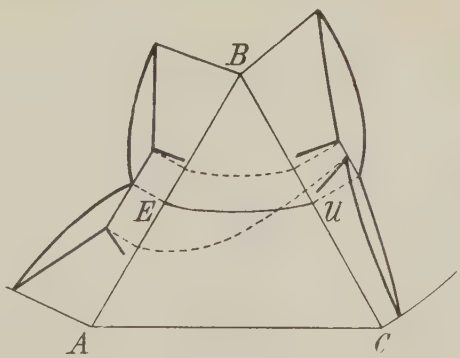


Fig. 95.

Ein weiterer einfacher Fall tritt auf, wenn A und B lückenlos mischbar sind, C jedoch mit A und B begrenzt isomorph oder isodimorph mischbar ist. Es erstreckt sich dann nur eine Kurventriade durch das Raumdiagramm, und zwar von den zusammengehörigen invarianten Punkten der Reihe A—C zu den invarianten Punkten der Reihe B—C (Fig. 93).

J. H. L. VOGT vermutet, daß Mischungen von Orthoklas und Plagioklas nach diesem Schema kristallisieren (s. Abschn. B, 2).

[1]) W. SCHÄFER, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **43**, 1920, 132. So im System KCl-NaCl-LiCl.

In Fig. 94 sei dagegen angegeben, wie im Falle, daß beide binäre Systeme Übergangspunkte zeigen, die entsprechende Triade verlaufen muß, endlich ist in Fig. 95 der Fall dargestellt, daß ein binäres Teilsystem eine Mischungslücke mit Eutektikum besitzt, das andere einen Übergangspunkt[1]). Der Schnittpunkt auf der Kurve EU hat keine besondere phasentheoretische Bedeutung, da sich in der Projektion die Linien schneiden, welche im wirklichen Raumdiagramm indessen windschief zueinander verlaufen.

Für den Fall, daß in allen binären Teilsystemen Mischungslücken auftreten, gilt Fig. 96. Homogene Mischkristalle treten auf in den Feldern bei A, B, C und im allgemeinen wird sich das Feld für die gesättigten Mischkristalle von der eutektischen Temperatur abwärts durch zunehmende Entmischung im festen Zustande vergrößern. Über den Verlauf der Kristallisationsbahnen in diesem minerogenetisch nicht unwichtigen Falle siehe R. SAHMEN[2]).

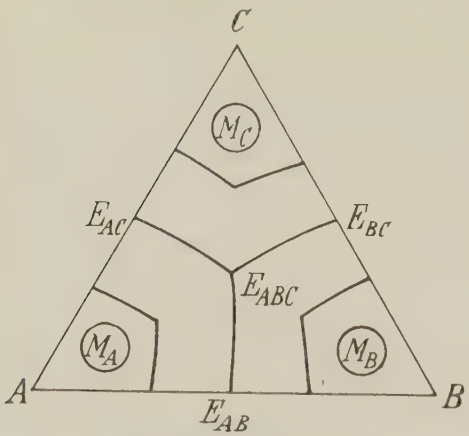


Fig. 96. Mischungslücken in den drei binären Teilsystemen.

5. Umwandlungen in ternären Mischkristallen

Treten in ternären Mischkristallen umkehrbare Umwandlungen auf, so sind die Gleichgewichtserscheinungen denjenigen für die Bildung von Mischkristallen aus der Schmelze vollkommen entsprechend. Auch hier findet man Flächenpaare, Kurventriaden und Quadrupelpunkte. Entsteht durch das Zusammentreffen zweier Flächenpaare eine Kurventriade, so ist dadurch ohne weiteres auch ein drittes Flächenpaar bedingt. Weil Erscheinungen dieser Art an petrologisch wichtigen Systemen bis jetzt noch wenig untersucht sind, erübrigt sich wohl eine eingehendere Besprechung.

Ein Beispiel für die Gleichgewichte bei mehreren Umwandlungen in ternären Mischkristallen bildet das von H. E. BOEKE[3]) untersuchte System Na_2SO_4-Na_2MoO_4-Na_2WoO_4. Das Zustandsdiagramm in diesem System ist durch eine Kurventriade (isodimorphe Mischungslücke) und ein wenig ausgeprägtes Minimum in dem einen Teil der Schmelz-

[1]) Siehe Beispiele dazu bei H. E. BOEKE, Dissert. Amsterdam 1906, S. 69 ff.; Zeitschr. f. anorg. Ch. **50**, 1906, 377.

[2]) R. SAHMEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **79**, 1912, 421.

[3]) H. E. BOEKE, Dissert. Amsterdam 1906; Zeitschr. f. anorg. Ch. **50**, 1906, 355.

oberfläche gekennzeichnet. Einen hochinteressanten Fall beschreibt W. SCHÄFER[1]) im System $BaCl_2$-$CaCl_2$-$SrCl_2$, in welchem eine ternäre Verbindung aus den sich umwandelnden Mischkristallen entsteht. Ihre Existenzfläche geht in diesem Falle in die Umwandlungsfläche direkt über. Eine Raumkurve trennt das Gebiet der Umwandlung der Mischkristalle zudem ab von einem zweiten, in dem Schmelzen sich darstellen, welche die genannte Verbindung auskristallisieren lassen.

6. Beschränkte Mischbarkeit in flüssigen ternären Phasen

Der Fall, daß in ternären Schmelzen eine partielle Entmischung eintritt, wurde von F. A. H. SCHREINEMAKERS[2]) eingehend erörtert. Im Falle der Systeme Sulfid-Silikat können solche Verhältnisse in der Tat von minerogenetischer Bedeutung werden. In Fig. 97a sei der einfache Fall dargestellt, daß eine ternäre Mischungslücke im Gebiet der Schmelzen

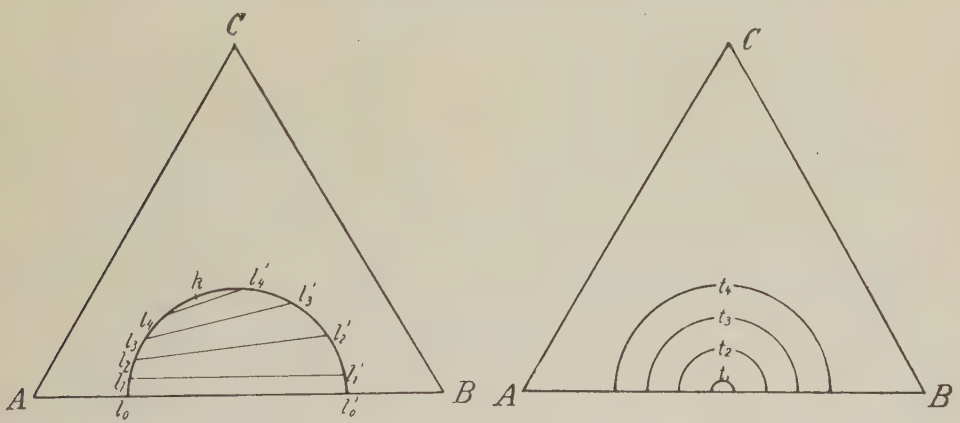


Fig. 97a. Fig. 97b.

Ternäre Mischungslücken im Gebiete der Schmelzen.

auftritt. Koexistierende Flüssigkeitsschichten sind dort durch Linien verbunden; im Punkte k haben die beiden Schichten gleiche Zusammensetzung. Die Kurve $l_0\,k\,l'_0$ für konstante Temperatur (t_4 in Fig. 97b) wird als Binodalkurve bezeichnet. Mit zunehmender Temperatur verkleinert sich in der Regel die Mischungslücke, und sie endet dann bei einer bestimmten Temperatur am höchsten Punkt einer Kuppe, deren Scheitel also entweder über einer Dreiecksseite (also einer binären Mischung entsprechend) oder über einem Punkte des ternären Feldes liegt.

---

[1]) W. SCHÄFER, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **43**, 1920, 179.

[2]) F. A. H. SCHREINEMAKERS in H. W. BAKHUIS ROOZEBOOMS Heterog. Gleichgew., 3. H. des 2. Teils, Braunschweig 1913, S. 2 u. 22.

VIII. Vierstoffsysteme[1])

Für die vollständige Untersuchung eines Vierstoffsystems ist die Kenntnis der Gleichgewichte der einzelnen Komponenten (nach Schmelz- und Umwandlungspunkten), der sechs binären und der drei ternären Teilsysteme erforderlich, welche aus dem allgemeinen System kombiniert werden können.

Die Anwendung der Phasenregel auf Vierstoffsysteme zeigt, daß in einem System aus einer Schmelze und einem Bodenkörper bei einem gegebenen Druck und konstanter Temperatur zwei Freiheiten noch vorhanden sind. Schmelzen, die an einem Bodenkörper gesättigt sind, werden somit durch ein zweidimensionales Gebilde, eine Fläche, dargestellt. Die Schnittlinien zweier solcher Sättigungsflächen entsprechen

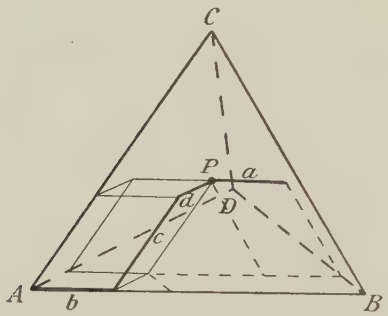


Fig. 98. Tetraëderkoordinaten.

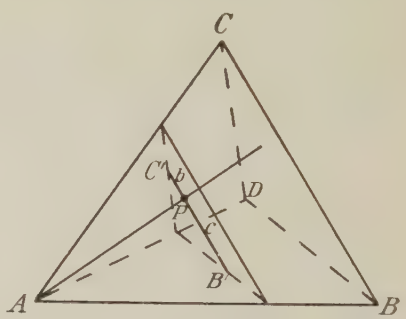


Fig. 99. In der Ebene PCC′ ist die Menge a konstant.

Schmelzen mit zwei Bodenkörpern (bei konstantem Druck und bestimmter Temperatur). Schließlich gibt ein Schnittpunkt dreier Sättigungslinien, in dem also auch drei Flächen zusammenstoßen, eine Schmelze mit drei Bodenkörpern im Raume an.

Die graphische Darstellung der Mischungen aus vier Komponenten erfolgt am einfachsten in einem gleichseitigen Tetraeder (Fig. 98). Die drei in A zusammentreffenden Kanten geben die Koordinatenachsen für die Mengen b, c, d bezw. der Komponenten B, C und D. Wird die Länge der Tetraederkanten zu 100 Einheiten und die Summe der Mengen der vier Komponenten ebenfalls zu 100% angesetzt, so ist die Menge a der Komponente A durch eine der Kante AB parallele Strecke zwischen P und der Tetraederfläche BCD angegeben. Für die Temperatur bleibt somit keine selbständige Koordinatenachse im gewöhnlichen Raume mehr übrig. Doch ersetzen Pfeile auf den Raumkurven im

[1]) Siehe dazu die ausführliche Darstellung bei H. E. Boeke, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 203—222.

Tetraeder, die in Richtung fallender Temperatur weisen, sowie eingezeichnete Isothermenflächen die Temperaturachse hinreichend.

Der Beweis, daß b + c + d + a für jeden beliebigen Punkt P gleich der Tetraederkante, also gleich 100 ist, läßt sich nach Analogie von S. 121 und Fig. 55 leicht erbringen; in Fig. 98 ist er durch einige Hilfslinien angedeutet.

Die Ableitung der Fig. 98 enthält insofern eine gewisse Willkür, als die Mengen der Komponenten B, C und D auf den drei Raumkoordinaten abgemessen werden, die Menge der Komponente A jedoch in anderer Weise. Es ist aber gerade ein Vorzug des homogenen Koordinatensystems im gleichseitigen Tetraeder, daß alle Komponenten des Vierstoffsystems als gleichberechtigt dargestellt werden können. Um diese Gleichberechtigung der vier Komponenten zum Ausdruck zu bringen, kann man auch die Darstellung etwas anders als in Fig. 98 fassen; die Lage des Punktes P für eine gegebene Mischung der vier Komponenten wird dadurch nicht verändert. Wir legen nun durch den Punkt P (Fig. 99) sechs parallele Geraden zu den Kanten des Tetraeders, jedesmal bis zum Schnittpunkt mit den Tetraederflächen. Eine solche Gerade C′ B′ parallel zu CB ist in Fig. 99 ausgezogen. Es ist dann die Strecke PC′ gleich der Menge b der Komponente B und PB′ gleich der Menge c der Komponente C. Daß man diese Mengen b und c entweder nach Fig. 98 oder nach Fig. 99 finden kann, geht aus der Gleichseitigkeit des Tetraeders unmittelbar hervor. Die zweite Methode (Fig. 99) der Mengendarstellung im Tetraeder ist zum Verständnis der nachfolgend beschriebenen Methoden der Projektion von Vorteil.

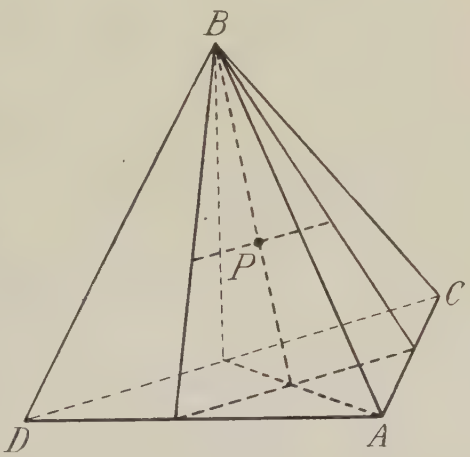


Fig. 100. In der Ebene A B P ist c : d konstant.

Einige weitere einfache Beziehungen, welche öfter Anwendung finden, sind die folgenden: 1. alle Punkte, welche auf einer Geraden durch A gelegen sind, entsprechen Komplexen mit demselben Mengenverhältnis der Komponenten B, C und D. 2. Alle Punkte in einer Ebene parallel BCD stellen Komplexe mit der gleichen Menge a der Komponente A dar (Fig. 99). 3. Alle Punkte in einer Ebene, welche durch eine Kante des Tetraeders, z. B. durch AB geht, entsprechen Komplexen mit dem gleichen Verhältnis an den anderen Komponenten, z. B. c : d (vgl. Fig. 100).

Die Projektion des Tetraeders auf eine Ebene erfolgt bei quantitativen Darstellungen am besten durch orthogonale Parallelprojektion; zur Veranschaulichung der Raummodelle versehen auch mitunter schon einfache perspektivische Bilder wie in Fig. 98 oder 99 ihren Zweck. Als Projektionsebene wählt man wohl am einfachsten entweder eine Tetraederfläche oder eine Fläche, die zwei sich kreuzenden Tetraederkanten parallel geht, also eine kristallographische Achsenebene

des Tetraeders. In besonderen Fällen werden auch andere Projektionsebenen zweckmäßig zu wählen sein, etwa Ebenen durch ausgezeichnete Punkte des Vierstoffsystems[1]).

Es fragt sich nun, welche Lage die Projektion P′ eines Punktes P mit den Koordinaten a, b, c, d (Summe = 100 = der Tetraederkante s) für die Komponenten A, B, C und D bei den verschiedenen Projektionsverfahren einnimmt[2]).

In Fig. 101 ist die Tetraederfläche BCD als Projektionsebene gewählt. Die Koordinaten b, c, d des Raumpunktes P finden sich in einem Durchschnitt des Tetraeders B′C′D′, der durch P parallel BCD angebracht wird. In der orthogonalen Projektion der Fig. 101 ist der Abstand von B′D′ zu BD, von B′C′ zu BC und von C′D′ zu CD gleich groß. Die Koordinaten b, c, d verlaufen der Projektionebene parallel und projizieren sich daher unverkürzt. Aus Fig. 101 geht hervor:

$$b' + c' + d' = s.$$

Weiterhin ist entsprechend der ursprünglichen Annahme

$$b + c + d + a = s.$$

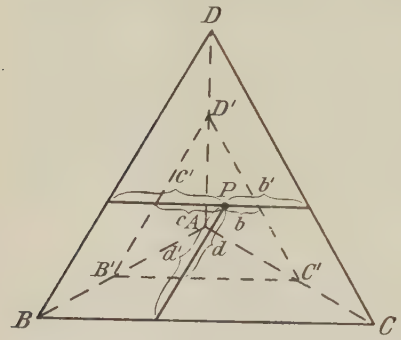


Fig. 101. Projektion quaternärer Tetraëderkoordinaten auf eine Tetraëderfläche.

Die Differenz a verteilt sich gleichmäßig über die drei Strecken b′, c′ und d′, also ist

$$b' = b + a/3;\ c' = c + a/3;$$
$$d' = d + a/3. \qquad (1)$$

Nach diesen Gleichungen (1) ist somit die Lage des darstellenden Punktes einer gegebenen ternären Mischung leicht quantitativ in die Projektion einzutragen. Naturgemäß werden alle Punkte einer Normalen zur Projektionsebene in demselben Punkte der Fig. 101 abgebildet erscheinen. Will man die Lage von P eindeutig angeben, so genügt es, außerdem das Dreieck B′C′D′ einzuzeichnen, oder es sind die Projektionen auf zwei verschiedene Tetraederflächen nötig.

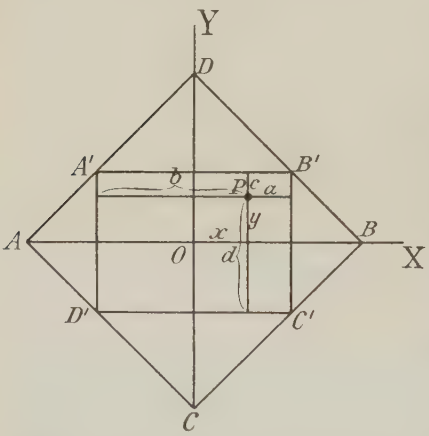


Fig. 102. Projektion der quaternären Tetraëderkordinaten auf eine krystallographische Achsenebene des Tetraëders.

Fig. 102 zeigt die Projektion auf einer Ebene parallel den Tetraederkanten AB und CD. Der Durchschnitt des Tetraeders durch P parallel dieser Ebene ist in A′B′C′D′ eingetragen. Entsprechend der Symmetrie des Tetraeders wird A′B′C′D′ durch die Linien AB und CD halbiert. Die Koordinaten a, b, c, d von P finden wir wie in Fig. 102 angegeben. Definieren wir die Projektion von P durch die Koordinaten x und y im rechtwinkligen Koordinatensystem BCD, so wird gelten:

$$x = {}^1/_2\,(b—a);\ y = {}^1/_2\,(d—c). \qquad (2)$$

[1]) Beispiele dafür gab H. E. Boeke bei den alkalifreien Tonerdeaugiten (Zentralbl. f. Min. **1915**, 426ff). Allgemeines s. bei H. E. Boeke, N. Jahrb. f. Min. **1916**, I, 118; für die Glimmer ebenda S. 83. Ferner bei W. Eitel, ebendort Beil.-Bd. **47**, 1922, 201.

[2]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 1909, 563; H. E. Boeke, Zeitschr. f. Krist. **53**, 1914, 445.

Die Komponente B befindet sich auf der positiven Seite der Abszissenachse, und entsprechend führt b in Gleichung (2) das positive Vorzeichen. Ähnliches gilt für D und d.

Auch bei der Projektionsmethode der Fig. 102 findet man also die quantitative Lage eines Punktes P leicht aus dem Mengenverhältnis der Komponenten im quaternären System.

Bei Betrachtung der isobaren Schmelzgleichgewichte liegen die darstellenden Punkte aller Schmelzen, die mit einem Bodenkörper im Gleichgewichte sind, in einem trivarianten Kristallisationsraum. Nur Bodenkörper, deren Kristallisationsräume zusammenstoßen, können im Gleichgewichtsfalle paragenetisch verknüpft auftreten. Zwei Kristallisationsräume treffen sich in einer divarianten Grenzfläche; die Punkte in dieser stellen somit Schmelzen im Gleichgewicht mit zwei Boden-

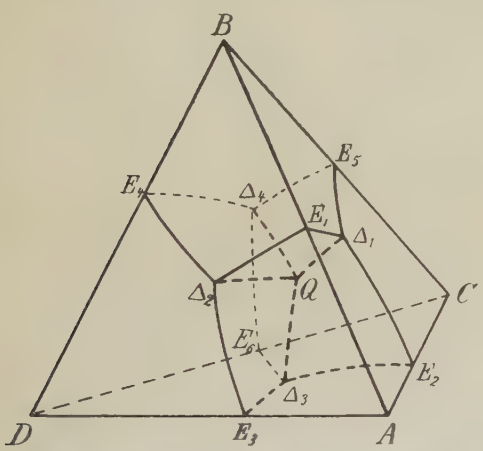


Fig. 103. Quaternäres eutektisches System.

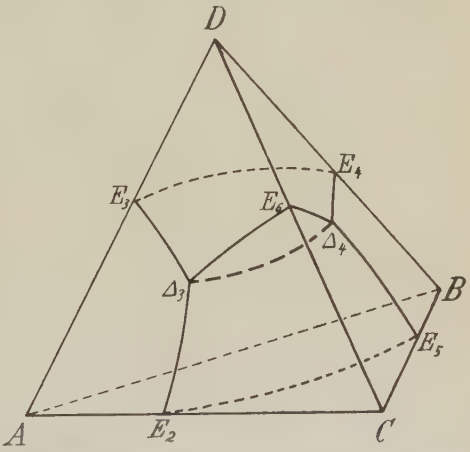


Fig. 104. Eutektische Linien im quaternären System, mit Mischkristallbildung zwischen A und B.

körpern dar. Drei Kristallisationsräume haben eine Grenzkurve gemeinsam, deren Punkte den monovarianten Gleichgewichten einer Schmelzlösung mit drei Bodenkörpern entsprechen. Endlich findet man invariante Punkte beim Zusammentreffen von vier Kristallisationsräumen. Den einfachsten Fall stellt das quaternäre Eutektikum in Fig. 103 dar; in ihm geht die Reaktion Schmelzlösung $L \longrightarrow A + B + C + D$ zu Ende. Andere invariante Punkte sind durch die Möglichkeit der Resorption von einem, zwei oder gar drei Bodenkörpern gegeben, entsprechend einer „einfachen", „doppelten" oder „dreifachen Inkongruenz" der betreffenden invarianten Punkte. Das Schwerpunktsprinzip läßt sich für Vierstoffsysteme folgendermaßen formulieren: Die Mengen eines quaternären Komplexes und seiner Teile verhalten sich wie parallele Kräfte, welche diesen Mengen proportional sind und in dem darstellenden Punkte des Komplexes bezw. seiner Teile angreifen.

Kongruent schmelzende Verbindungen haben ihren darstellenden Punkt innerhalb des ihnen zugehörigen Kristallisationsraumes, und ihr Schmelzpunkt ist ein Temperaturmaximum. Die Isothermen um einen solchen Punkt sind gekrümmte Flächen mit umso größeren Radien, je tiefer die Temperatur ist; in erster Annäherung darf man sie als Kugeloberflächen annehmen.

Über weitere Einzelheiten, besonders über die Kristallisationsbahnen auf den Grenzflächen, die auf Grenzkurven und in invarianten Punkten möglichen Reaktionen sowie die Isothermen auf Grenzflächen s. die schon erwähnte Hauptarbeit von H. E. BOEKE[1]).

Es sei hier nur noch auf den wichtigen Fall hingewiesen, daß eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen zwei Komponenten (A, B) vorkommt (Fig. 104), demzufolge nur ein Kristallisationsraum für diese Misch-

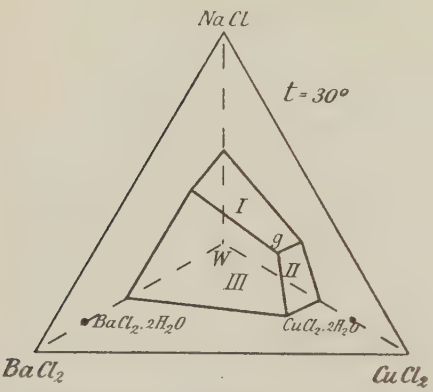


Fig. 105. Quaternäre Isotherme t = 30° für das System $BaCl_2$-$CuCl_2$-NaCl-H_2O.

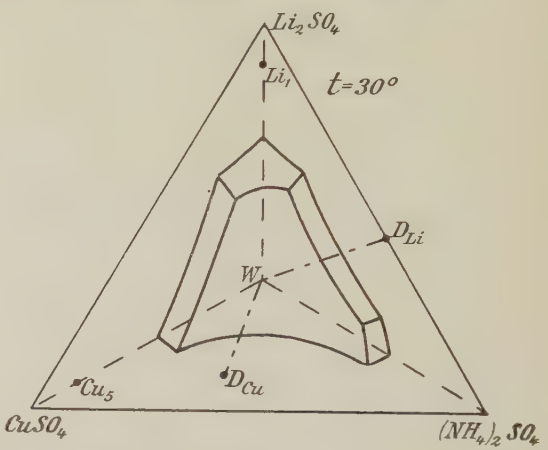


Fig. 106. Quaternäre Isotherme t = 30° für das System $CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O.

kristalle vorhanden ist und ein quaternäres Eutektikum nicht auftritt, wohl aber eine Grenzkurve.

Eine Anzahl von Untersuchungen theoretischer und experimenteller Art über quaternäre Gleichgewichte hat F. A. H. SCHREINEMAKERS[2]) angestellt. Als Beispiele wurden meist Systeme aus Wasser und Salzen bei Temperaturen in der Nähe der Zimmertemperatur ausgearbeitet. Weiterhin bestimmten N. PARRAVANO und G. SIROVICH[3]) die Gleichgewichte

[1]) H. E. BOEKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 203—222.

[2]) F. A. H. SCHREINEMAKERS z. T. gemeinsam mit Frl. W. C. DE BAAT, Zeitschr. f. phys. Ch. **59**, 1907, 641; **65**, 1909, 553, 586; **66**, 1909, 687, 699; **67**, 1909, 551; **68**, 1909, 83; **69**, 1909, 557; **71**, 1910, 109; Procee d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **1911**, 113; **1912**, 467; **1915**, 689, 878. Vgl. auch J. M. BELL, Journ. of phys. Chem. **11**, 1907, 394; **15**, 1911, 580.

[3]) N. PARRAVANO und G. SIROVICH, Atti d. R. Accad. d. Linc. Rom **20**, 1911, II, 206, 331, 412. Gazz. chim. ital. **42**, I, 1912, 113, 333, 630; Über quaternäre Mischkristalle ebendort **42**, II, 1912, 305, 589; s. a. daselbst **41**, II, 1911, 697; **43**, I, 1913, 454, 594; **44**, II, 1914, 279; eine Diskussion der Abkühlungskurven in quaternären Mischungen s. daselbst **47**, 1917, 133.

in dem System Pb-Sn-Bi-Cd, dessen bei 70° schmelzendes Eutektikum als Woodsches Metall bekannt ist. Es seien hier einige lehrreiche Spezialfälle aus den Untersuchungen von F. A. H. Schreinemakers erwähnt. In Fig. 105 sind die Gleichgewichte im System H_2O-$NaCl$-$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$-$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ bei 30° dargestellt, in dem keine Verbindungen (Doppelsalze) dieser Komponenten auftreten. Die Hydrate wie die übrigen Punkte sind in Gewichtsprozenten angegeben. I ist die Sättigungsfläche für NaCl, II für $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, III für $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$. G stellt die bei 30° an den drei Bodenkörpern gleichzeitig gesättigte Lösung dar.

Fig. 106 zeigt die Gleichgewichte des Systems H_2O-$(NH_4)_2SO_4$-$Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (Li_1)-$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (Cu_5); ebenfalls für 30°. In diesem Falle treten als binäre und ternäre Verbindungen auf:

das wasserfreie Doppelsalz $Li_2SO_4 \cdot (NH_4)_2\,SO_4$ (D_{Li});
und das wasserhaltige $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2\,SO_4 \cdot 6\,H_2O$ (D_{Cu}).

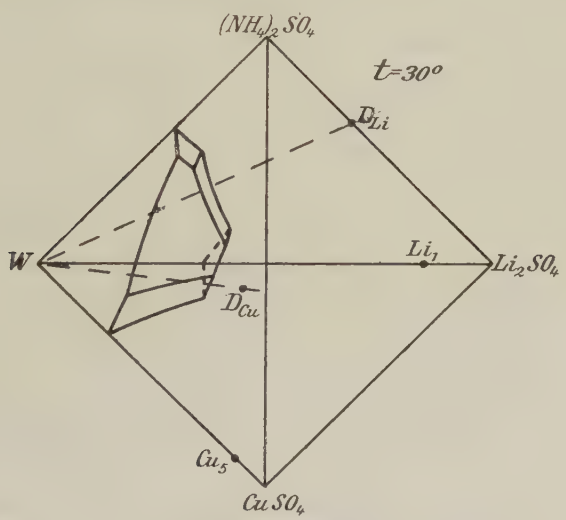


Fig. 107. Wie Fig. 106, in der zweiten Projektionsart.

Beide Doppelsalze sind kongruent löslich, wie aus Fig. 106 hervorgeht. Zum Vergleich ist in Fig. 107 die Projektion nach der zweiten der oben genannten Methoden wiedergegeben. Es hängt von den spezifischen Eigenschaften der Systeme ab, welche der beiden Projektionsarten das übersichtlichste Bild der Raumdiagramme liefert.

Über analytisch-statistische Studien der quaternären Mischkristalle in den Mineralien der Pyroxen- und Amphibolfamilie s. Abschn. B, 2.

Anhang zu den Vierstoffsystemen

Reziproke Salzpaare

Unter reziproken Salzpaaren versteht man solche Komplexe, die aus zwei Metallen (A, B) und zwei Säureresten (C, D) derart aufgebaut sind, daß Neutralität herrscht und somit in molekularen Mengen $A + B = C + D$ ist. Aus dem Salzpaare $AC + BD$ kann man durch doppelten Umsatz das reziproke Salzpaar $AD + BC$ erhalten. Es sind in den Schmelzlösungen solcher Salzpaare also zwar vier Komponenten vor-

handen, aber eine der vier, z. B. D, ist in ihrer Menge von den beiden anderen abhängig im Sinne der Gleichung D = A + B — C und die Schmelze enthält also in Wirklichkeit nur drei unabhängig variable Komponenten. Das Verhältnis dieser drei Komponenten in der flüssigen Phase läßt sich demnach in einer zweidimensionalen ebenen Figur quantitativ darstellen. Auf einer dritten senkrecht zu dieser Ebene verlaufenden Achse kann dann entweder der Druck oder wie meist üblich die Temperatur abgetragen werden, so daß man räumliche Zustandsdiagramme erhält, welche den entsprechenden Dreistoffdarstellungen ähneln.

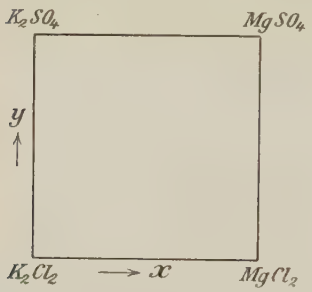


Fig. 108. Darstellung reziproker Salzpaare (nach JAENECKE).

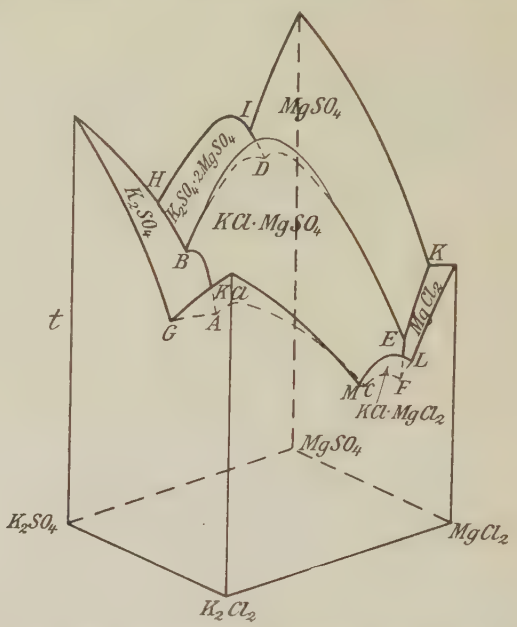


Fig. 109. Das reziproke System K_2-Mg-Cl_2-SO_4 (nach JAENECKE).

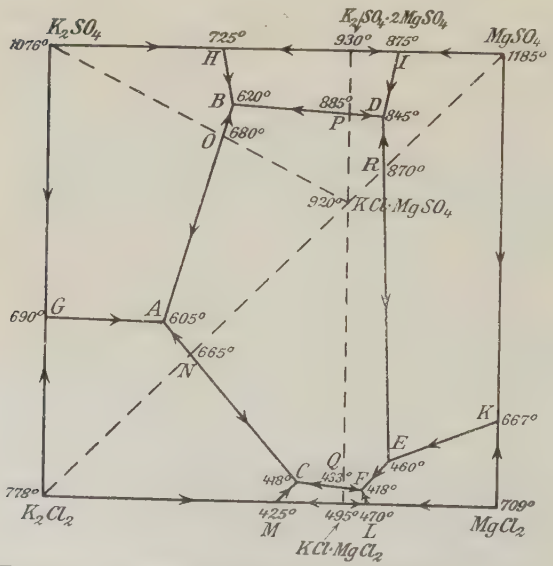


Fig. 110. Projektion von Fig. 109 (nach JAENECKE).

Untersuchungen über reziproke Salzpaare im Schmelzfluß wurden besonders von E. JAENECKE ausgeführt; dieser Autor bestimmte z. B. die Gleichgewichte im schmelzflüssigen reziproken System K-Mg-Cl-SO_4, wie es in Fig. 109 wiedergegeben ist. Für die Darstellung wählte JAENECKE[1]) folgende zweckmäßige Methode:

[1]) E. JAENECKE, Zeitschr. f. phys. Ch. **64**, 1908, 305, 343; **80**, 1912, 1; **82**, 1913, 1. Zeitschr. f. anorg. Ch. **21**, 1906,

Die molekularen Mengen ergeben sich im vorliegenden konkreten Beispiel als $Mg_x\ (K_2)_{100-x}\ (SO_4)_y\ (Cl_2)_{100-y}$, und die Verdoppelung bei K und Cl bewirkt ihre Äquivalenz mit Mg und SO_4. Es wird nun x als Abszisse, y als Ordinate eines rechtwinkligen Koordinatensystems gewählt, wie in Fig. 108 angegeben. Die Einzelsalze erscheinen alsdann in den Endpunkten eines Quadrates mit der Seite = 100 Einheiten, und auf den Seiten des Quadrates befinden sich jedesmal Mischungen mit demselben Metall oder dem gleichen Säurerest.

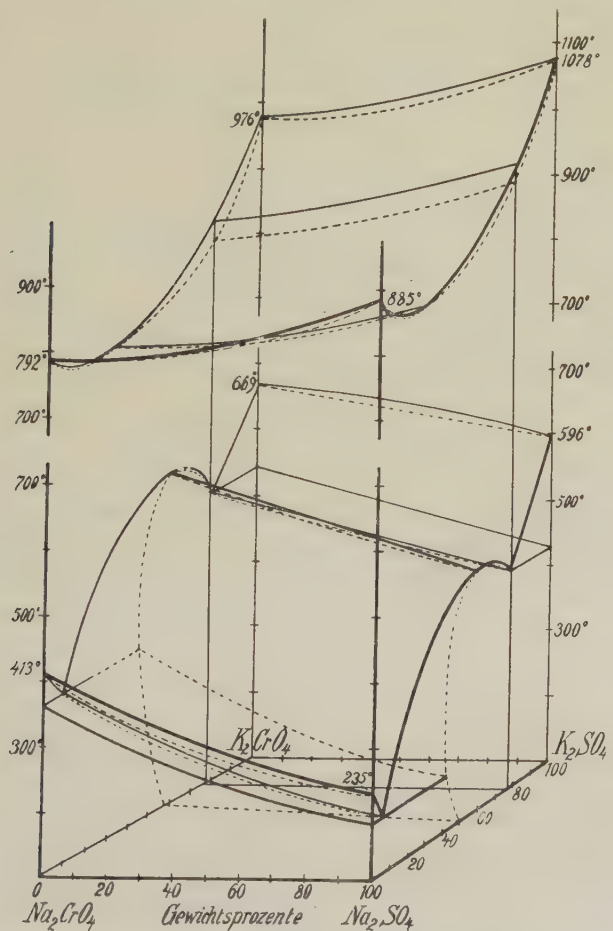


Fig. 111. Das reziproke System K_2-Na_2-SO_4-CrO_4 (nach Flach).

Man kann aber auch ein gleichseitiges Dreieck mit homogenen Dreieckskoordinaten zur Darstellung des reziproken Systems benutzen, wenn man ansetzt: $(K_2)_x Mg_y (SO_4)_{100-x-y} (Cl_2)_{2x+2y-100}$. Diese Darstellungsart schließt sich an die später (Abschn. E) zu erwähnende jetzt übliche Darstellung der Ergebnisse van't Hoffs bei seinen Studien über die ozeanischen Salzablagerungen an, und man braucht in diesem Falle nur die Komponenten $K_2^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4 in die Eckpunkte des gleichseitigen Dreiecks einzutragen.

132—157. Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkte der Phasenlehre, Halle a. S., 1908, S. 134ff.

Bei der oben schon genannten Untersuchung von F. JAENECKE treten nur die Einzelsalze KCl, K_2SO_4, $MgCl_2$ und $MgSO_4$ in die Erscheinung neben den Doppelsalzen $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$; $KCl \cdot MgCl_2$ und $KCl \cdot MgSO_4$, alle mit kongruenten Schmelzpunkten (bezw. 930°, 495° und 920°). Das erste der drei Doppelsalze ist als Mineral Langbeinit ein häufiger Gemengteil der Kalisalzlagerstätten Deutschlands, die beiden anderen können als die Anhydride von Carnallit und Kainit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bezw. $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) aufgefaßt werden. Das Auftreten dieser Anhydride in den Kalisalzlagerstätten ist übrigens keineswegs ausgeschlossen, wenn man sie auch bisher als Mineralien noch nicht angetroffen hat.

Fig. 110 stellt eine Projektion der Raumfigur Fig. 109 dar; das Prinzip dieser Projektionsart ist durchaus analog dem der ebenen Darstellung von Dreistoffsystemen.

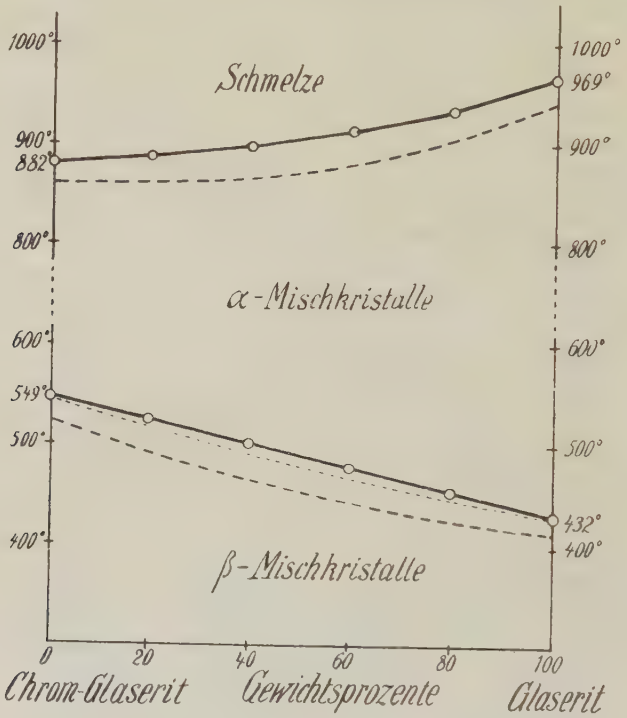


Fig. 112. Das Teilsystem Glaserit-Chromglaserit (nach FLACH).

Auch hier ließen sich ohne weiteres die Isothermenschnitte des Raumdiagramms in der Projektion durch Isothermenkurven eintragen.

Einen weiteren besonders typischen Fall reziproker Salzpaare mit Umwandlungsreaktionen hat E. FLACH[2]) im System K_2-Na_2-SO_4-CrO_4 studiert. Die perspektivische Wiedergabe des Raumdiagrammes gibt Fig. 111. Es besteht zwischen allen Salz-Komponenten lückenlose Mischbarkeit in der α-Phase, partielle in den β-Formen bezw. von Na_2CrO_4—K_2CrO_4 und Na_2SO_4—K_2SO_4 (vgl. Abschn. E im System des Glaserits). Die Punkte $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ und $Na_2CrO_4 \cdot 3K_2CrO_4$ sind als Glaserit und Chromglaserit besonders bemerkenswert. Beide nehmen oberhalb 40° mit steigender Temperatur viel Na_2SO_4 bezw. Na_2CrO_4 in fester Lösung auf, aber kein K_2SO_4 bezw. K_2CrO_4. Den Schnitt des Raumdiagrammes durch diese Glaserite zeigt gesondert Fig. 112.

[1]) E. FLACH, Dissert. Leipzig 1912.

IX. Mehrstoffsysteme.
Allgemeines über Paragenesis und Succession

Betrachtet man die Schmelzgleichgewichte polynärer Komplexe, so werden solche sich prinzipiell nach den Regeln der darstellenden Geometrie mehrdimensionaler „Polytope" darstellen lassen; diese Gebilde sind mehrdimensionale Räume, welche eine größere Zahl N von untereinander gleichwertigen Punkten ebenmäßig als Eckpunkte enthalten, also einen „Punktwert" N besitzen. Das N-Stoffsystem wird dann $\binom{N}{1} = N$ Einstoffsysteme, $\binom{N}{2} = {}^1/_2\, N \cdot (N-1)$ binäre, $\binom{N}{3} = {}^1/_6\, N \cdot (N-1) \cdot (N-2)$ ternäre, allgemein $\binom{N}{k} = \frac{N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot (N-k+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots . k}$ K-Stoffsysteme als Teilsysteme umfassen. Ein Beispiel sei im Fünfstoffsystem gegeben, welches zehn binäre, zehn ternäre, fünf quaternäre Teilsysteme in sich begreift. Die graphische Darstellung der Konzentrationen in dem N-Stoffsystem gestaltet sich sehr einfach, wenn man auf homogene Koordinaten bei ihrer graphischen Darstellung verzichtet und eine der Komponenten auf einer zur Zeichenebene senkrechten Koordinatenachse abträgt, so daß sich diese orthogonal im Ursprungspunkte projiziert. Die N—1 übrigen Komponenten lassen sich alsdann leicht auf Achsen beziehen, welche vom Ursprungspunkte in den einfachst möglichen symmetrisch verteilten Richtungen ausstrahlen, in denen also die Konzentrationen der reinen N—1 Komponenten Eckpunkte eines regelmäßigen N—1-Ecks bestimmen. Ein Fünfstoffsystem ABCDE wird durch Wahl der Komponente E zur abhängig-„singulären" und Konstruktion des zugehörigen Quadrates ABCDA dargestellt, welches vier der sechs bestimmenden Projektionsebenen ABE, BCE, CDE, DAE zum Ausdruck bringt. Eine weitere Projektion mit der Reihenfolge ACBDA der unabhängigen Komponenten liefert noch die bestimmenden Projektionsebenen ACE und BDE. Ein quinärer Punkt P kann dann unmittelbar in allen Projektionsebenen eindeutig durch ein zusammenhängendes Koordinatensystem bestimmt werden. Es sei in Fig. 108 ein quinäres eutektisches System dargestellt; das quinäre Eutektikum P ergibt sich aus fünf Fünfphasenkurven Q_1P, Q_2P, Q_3P, Q_4P und Q_5P, welche von den quaternären Eutektika Q_1—Q_5 nach dem Inneren des Polytops hin verlaufen. Die Ableitung der quaternären Eutektika aus ternären und binären entspricht den früher (S. 151) gegebenen Verhältnissen.

Eine ausführliche Darstellung über quinäre und polynäre Systeme, sowie eine Besprechung aller Typen ein- und mehrfacher Inkongruenz s. bei W. Eitel[1]). Eine

[1]) W. Eitel, Zeitschr. f. anorg. Ch. **100**, 1917, 95—142, **103**, 1918, 253—255.

Anwendung der mehrdimensionalen Polytop-Darstellungen von N-Stoffsystemen auf die Mischkristalle der Turmalin- und Epidotreihe versuchten H. E. Boeke und W. Eitel[1]).

Wenn man bedenkt, wie sehr die Mannigfaltigkeit der möglichen Erscheinungen zunimmt, wenn man nur von den Zweistoff- zu den Dreistoffsystemen übergeht, so leuchtet es wohl ein, daß eine erschöpfende theoretische Behandlung von Vier- und Mehrstoffsystemen kaum möglich wäre. Auch die allgemeine experimentelle Bearbeitung eines Systemes aus vier der petrologisch wichtigsten Komponenten bedeutet eine Aufgabe, welche die heutige Forschung auf diesem Gebiete erst in geraumer Zeit wird leisten können. Durch analytisch-statistische Untersuchungen ist es allerdings in einzelnen Fällen bereits gelungen, verhältnismäßig komplizierte Misch-

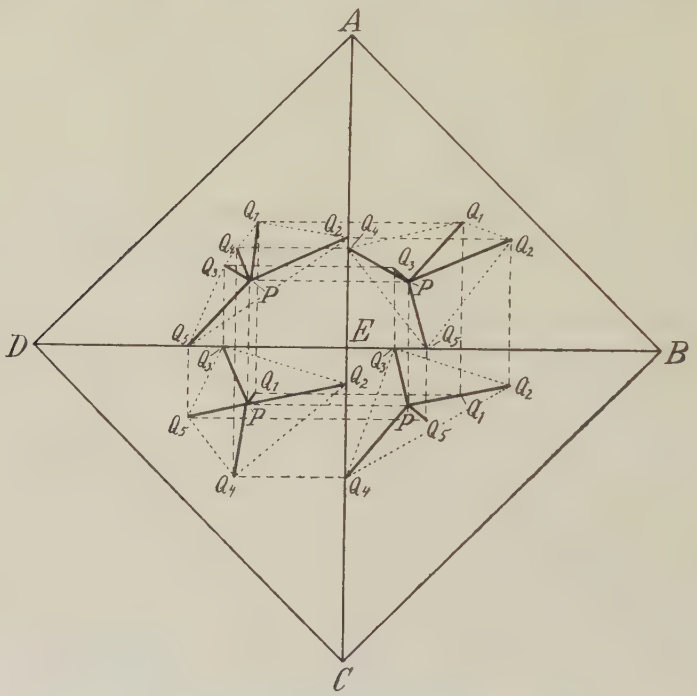


Fig. 113. Quinäres Eutektikum.

kristallbildungen in natürlichen Mehrstoffsystemen in erster Annäherung wenigstens zu enträseln. Selbstredend können derartige deduktive Arbeiten nur als Vorbereitungen zu späteren induktiv-experimentellen Studien gewertet sein.

Man kann jedoch auch eine Anzahl von Vereinfachungen anbringen, welche die Lösung der Fragen in den allgemeinen magmatischen Systemen trotz der großen Anzahl von Komponenten aussichtsreicher gestalten. Einige solcher Vereinfachungen sind nachfolgend aufgezählt.

1. In den Eruptivgesteinen bewegen sich die Mengen der Komponenten innerhalb ganz bestimmter Grenzen; so hält sich der SiO_2-Gehalt meist zwischen etwa 75

[1]) H. E. Boeke, N. Jahrb. f. Min. **1916**, II, 109—146, W. Eitel, ebenda Beil.-Bd. **42**, 1919, 173—271. Eine Diskussion der Gesteinsanalysen nach Gesichtspunkten der polynären Systeme s. v. demselben ebenda, Beil.-Bd. **44**, 1920, 369—401 u. **45**, 1921, 275—422.

und 40%, der Al_2O_3-Gehalt übersteigt selten etwa 20% usw., in den sauren Gesteinen treten Mg, zwei- und dreiwertiges Fe oft stark zurück, in den basischen demgegenüber die Alkalien. Man kann daher zu allgemein verwertbaren Ergebnissen kommen, wenn man die Mengen der Komponenten des Systems nur innerhalb der von den natürlichen Gesteinen eingehaltenen Grenzen veränderlich annimmt und die im Gestein untergeordnet vorkommenden Bestandteile zunächst ganz außer Betracht läßt. Weiterhin bringen Isomorphie-Verhältnisse insofern eine Vereinfachung mit sich, als einige Komponenten in den Gesteinen oft nur in gegenseitiger isomorpher Vertretung vorkommen (Al_2O_3 und Fe_2O_3, MgO und FeO, CaO und Na_2O besonders in Plagioklas usw.). Von solchen verwandten Komponenten könnte dann vorläufig nur je eine in das System eingeführt werden. So wird man sich z. B. nicht allzuweit von den natürlichen Verhältnissen entfernen, indem man in einer synthetischen Untersuchung über die Kristallisationen aus basischen Gesteinen Anorthit an die Stelle von basischem Plagioklas einsetzt, also Na_2O als selbständige Komponente einstweilen außer Betracht läßt und nicht MgO und FeO, sondern etwa nur MgO im System aufnimmt.

2. In den Gleichgewichtsdiagrammen werden die Freiheiten des Systems (Temperatur, Druck, Zusammensetzung der verschiedenen Phasen) als Koordinaten eingetragen. Man kann mithin ein Mehrkomponentensystem weniger variabel und auch graphisch darstellbar machen, indem man die Zahl der Freiheiten einschränkt. Nach der Phasenregel ist die Summe der Freiheiten und der Phasen gleich der um zwei vermehrten Komponentenzahl. Vermehrt man daher die Phasenzahl, z. B. indem man immer Sättigung an einem bestimmten Bodenkörper voraussetzt, so verringert sich dementsprechend die Zahl der Freiheiten. So wäre z. B. die Granitgruppe synthetisch zu untersuchen bei steter Sättigung an Kieseldioxyd und Orthoklas, ein großer Teil der Gabbro-Basaltgruppe bei Sättigung an Olivin und Augit. Die Fünfkomponentensysteme (z. B. SiO_2—Al_2O_3—K_2O—Na_2O—CaO für den Granit, SiO_2—Al_2O_3—CaO—MgO—FeO für Gabbro-Basalt) verhielten sich dann wie Dreistoffsysteme. Praktisch wurde dieses Prinzip schon von Van't Hoff bei der Erforschung der Kalisalzbildungen angewandt: indem immer Sättigung an Steinsalz vorausgesetzt wurde, konnte das Vierkomponentensystem Na—K—Mg—SO_4[1]) wie ein Dreistoffsystem behandelt und graphisch dargestellt werden (vgl. Abschn. E, Kap. III).

3. Auf S. 134 haben wir gesehen, daß gewisse Durchschnitte eines Dreistoffsystems sich wie ein Zweistoffsystem verhalten, also selbständige Teilsysteme eines Mehrstoffsystemes darstellen, deren Einzelerforschung wichtige Ergebnisse zeitigt. Nimmt man nämlich nicht die allen Verbindungen zugrunde liegenden Oxyde (oder Elemente) als Komponenten an, sondern deren Verbindungen selbst, so muß man sich jedoch immer gegenwärtig halten, daß alsdann diese Teilsysteme kongruente Schmelzerscheinungen zeigen müssen, welche ein Abweichen der Kristallisationsbahnen aus der Durchschnittsebene nicht erfordern. Ist dies dagegen der Fall, so wäre eine selbständige Behandlung des betreffenden Teilsystems notwendigerweise fehlerhaft[2]).

Schon bei Besprechung der Zwei- und Dreistoffsysteme haben wir gesehen, daß die Paragenese zweier oder dreier Mineralien, d. h. die

---

[1]) Cl braucht in diesem Fall nicht als besondere Komponente eingeführt zu werden, weil sich seine Menge aus der chemischen Neutralität als $Na_2 + K_2 + Mg$ minus SO_4 ergibt.

[2]) Aus diesem Grunde ist z. B. das früher als selbständig betrachtete Teilsystem $CaO \cdot SiO_2$—$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ im System CaO—MgO—SiO_2 unrichtig gedeutet worden; s. dazu a. H. E. Boeke, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 1, betreffs zweckmäßiger Wahl der Komponenten.

gleichzeitige Ausscheidung aus der Schmelze nur möglich ist, wenn die Bildungsfelder dieser Mineralien eine gemeinsame Grenze aufweisen.

Ein Beispiel dafür sei im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (Abschn. B, 2) erwähnt; Korund kann bei Gleichgewichtsverhältnissen nicht neben Quarz, Wollastonit nicht neben Enstatit, Sillimanit nicht neben Wollastonit gebildet werden oder im festen Zustande bestehen bleiben. Andererseits können mögliche Paragenesen immer nur bei einer relativ beschränkten Änderung der Konzentration der Schmelze vorkommen; Anorthit und Wollastonit bezw. Pseudowollastonit können so nur zwischen bestimmten Punkten (2 und 5 in der später gegebenen Figur) paragenetisch auskristallisieren usw. Ähnliche Fälle der möglichen oder nicht möglichen Paragenese kommen natürlich auch in den polynären Mehrstoffsystemen immer wieder vor.

Eine weitere wichtige Aufgabe der physikalisch-chemischen Durchforschung mineralogisch und petrologisch wichtiger Systeme wird die Bestimmung der Successionen sein, welche im Verlauf der Verfestigung eines magmatischen Schmelzflusses auftreten. Kennen wir die ursprüngliche Zusammensetzung eines Mehrstoffkomplexes, also dessen darstellenden Punkt im Zustandsdiagramm, so bestimmen die experimentell zu ermittelnden Kristallisationsbahnen, Inkongruenzkurven und invarianten Punkte usw., in welcher Reihenfolge bestimmte mineralische Kristallisationen aufeinanderfolgen, und welches etwa die Letztausscheidungen sein werden. Ganz besondere Bedeutung für die Art des Auftretens einer bestimmten Kristallart gewinnt aber etwa die Wiedergabe und Deutung von Resorptionserscheinungen und von Rekurrenzen bei bestimmten Zusammensetzungen. Desgleichen sind die bei Mischkristallen vorkommenden Zonenstrukturen von großer Wichtigkeit; die verfeinerte optische Untersuchung der zweiachsigen Kristalle mittels der Fedorow-Wrightschen mikroskopischen Methoden auf dem Universaldrehtische ist hier von weitestgehender Bedeutung geworden (s. Untersuchungen über die zonar gebauten triklinen Feldspäte, Pyroxene und Amphibole).

Das Zustandsdiagramm muß also letzten Endes eine jede Frage nach Art, Menge und Vorgeschichte einer bestimmten Kristallart zu lösen gestatten.

B. Systematischer Teil

I. Die wesentlichen Komponenten der mineralogisch-petrologisch wichtigsten Schmelzfluß- (Magma-) Systeme

Von den uns bekannten chemischen Elementen kommen nur 12 oder 13 in Mengen von mehr als 0,1% in der festen Erdkruste vor. Eine Berechnung des Mittels von vielen Hundert zuverlässigen Analysen führte zuerst F. W. CLARKE[1]) zu einer Vorstellung der relativen Mengen der einzelnen Elemente in der Erdkruste; es wurde dabei von ihm angenommen, daß die magmatischen Gesteine 95%, die sedimentären aber nur 5% der festen Erdkruste ausmachen.

In der nachstehenden tabellarischen Übersicht werden die neuesten Zahlen nach Berechnungen von H. S. WASHINGTON[2]) und F. W. CLARKE gegeben, unter Zugrundelegung einer 16 km mächtigen Außenschicht des Steinpanzers unsres Planeten:

Sauerstoff	46,43%	Zirkon	0,03%
Silicium	27,77%	Phosphor	0,13%
Aluminium	8,14%	Baryum	0,05%
Eisen	5,12%	Schwefel	0,05%
Calcium	3,63%	Chlor	0,06%
Magnesium	2,09%	Fluor	0,08%
Kalium	2,60%	Mangan	0,10%
Natrium	2,85%	Alle anderen Elemente zusammengenommen	0,08%
Titan	0,63%		
Wasserstoff	0,13%	Summe:	100,00%
Kohlenstoff	0,03%		

Zwar kann auch diese neuere Zusammenstellung keinen Anspruch darauf machen, die mittlere Zusammensetzung der Lithosphäre[3]) wiederzugeben, was bei unseren so mangelhaften Kenntnissen über den Aufbau der Erdkruste in quantitativ richtiger Weise auch nicht möglich ist. Namentlich E. P. MENNELL[4]) wies darauf hin, daß das Vorherrschen der

[1]) F. W. CLARKE, The Data of Geochemistry, Washington, 2. Aufl., 1911; 3. Aufl., 1916, Kapitel I. Eine kurze Darstellung der zugrunde gelegten Rechnungen siehe auch bei H. ROSENBUSCH, Elem. d. Gesteinsl., 3. Aufl., 1910, S. 12 ff.

[2]) H. S. WASHINGTON, Journ. of the Franklin Instit. 1920.

[3]) Das Hinzuziehen der Atmosphäre und des Ozeans gibt nur für Wasserstoff eine relativ starke Verschiebung von 0,23% auf 0,95% und von Chlor von 0,07% auf 0,21%.

[4]) E. P. MENNELL, Geol. Mag. 1, 1904, 263.

sauren Gesteine an der Erdoberfläche eine Verschiebung in der Tabelle zugunsten des Siliciums bedingte. In größeren Tiefen der Lithosphäre dürften jedoch wiederum die schwereren basischen Gesteine mehr vertreten sein. Wenn also eine zuverlässige Schätzung der quantitativen Zusammensetzung der Erdkruste noch aussteht, so ist doch die Tabelle nach CLARKE-WASHINGTON in qualitativer Hinsicht von großem Werte zur Beurteilung des Anteiles der verschiedenen Elemente am Aufbau der Gesteine.

Aus der Tabelle geht hervor, daß fast nur Elemente mit niedrigem Atomgewichte in der Lithosphäre vertreten sind[1]). Von den sogenannten Schwermetallen ist nur das Eisen in größerer Menge vorhanden. Ob die Elemente mit hohem Atomgewicht im Erdinneren reichlicher vorkommen oder überhaupt selten sind, läßt sich zurzeit nicht beurteilen.

Hauptsächlich in basischen Gesteinen	Hauptsächlich in sauren Gesteinen	Hauptsächlich in Natron-Gesteinen
Ti; P; Va; S (als Sulfid); Cl (als Chlorapatit); Cr; Mn; Ni; Co; Cu; Pt	Ba (in K-reichen Gesteinen); B; Sn; Fl (als Fluorapatit); Wo; Mo; U; Sc[2])	Zr; Metalle der seltenen Erden[3]); Li; S (als SO_3)[3]); Cl; Fl (als Fluorit und in Glimmer); Be (in Phenakit u. Beryll); Th; Ra[3])

In letzter Zeit hat man namentlich auch denjenigen Bestandteilen der Gesteine eine erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet, welche für die Bildung der accessorischen Mineralien[4]) wichtig sind; es stellte sich für einige selteneren Elemente, z. B. das Vanadin, eine weite Verbreitung in den Gesteinen, wenn auch in großer Verdünnung, heraus. Besonders auffallend ist auch die weite regelmäßige Verbreitung des Titans; unter 800 Analysen der Geologischen Landesanstalt von Nordamerika enthielten nicht weniger als 784 Titan in analytisch bestimmbarer Menge. Von besonderem Gewichte ist namentlich noch die Tatsache, daß die untergeordnet auftretenden Elemente zum Teil ausgeprägt entweder in kieselsäurereichen, oder in kieselsäurearmen, wieder andere vor allem in den Natrongesteinen vorkommen[5]). Die quantitative Bestimmung der

[1]) Siehe dazu P. NIGGLI, Die Naturwissenschaften **9**, 1921, 463—471.

[2]) Siehe z. B. das Vorkommen des Scandiums in Wolframit- und Zinnsteinparagenesen (nach G. EBERHARD, Sitzber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **38**, 1908, 851); Scandium ist in sehr kleinen Mengen offenbar außerordentlich weit verbreitet.

[3]) A. HOLMES, Geol. Mag. (**6**) 2, 1915, 63.

[4]) Die Rolle der sogenannten Mineralisatoren ist in Abschn. C besprochen.

[5]) Vgl. die übersichtliche Zusammenstellung in BEYSCHLAG, KRUSCH, VOGT: Die Lagerst. d. nutzb. Min. u. Gest., I, 2. Aufl., 1914, S. 160; weiterhin F. W. CLARKE, a. a. O., Kap. I; L. DE LAUNAY, W. WERNADSKY in ihren Handbüchern der Lagerstättenkunde; auch bei H. S. WASINGHTON, Manual of the chem. analys. of rocks, 3. Aufl., 1919, 17—21.

accessorischen Bestandteile in den Gesteinen ist als ein Anhaltspunkt für die Beziehungen verschiedener Typen von Mineralassoziationen wichtig.

Nach der CLARKEschen Tabelle sind es neun Komponenten, deren Mengenverhältnis für die Mineralführung der magmatischen Gesteine maßgebend ist[1]). Diese Komponenten sind: Siliciumdioxyd, SiO_2; die dreiwertigen Oxyde Al_2O_3 und Fe_2O_3; die zweiwertigen CaO, MgO, FeO; die Alkalien K_2O und Na_2O, und schließlich das Wasser H_2O. Weiterhin käme dann TiO_2, P_2O_5 (mit Cl und Fl im Apatit) und S in Betracht, während das Kohlendioxyd CO_2 in den frischen Gesteinen nur in sehr geringer Menge vertreten ist und eigentlich erst in den sekundären Mineralien und den Sedimenten eine wichtige Rolle spielt.

Dem natürlichen Neunstoffsystem der wichtigsten Komponenten der Erdkruste entsprechend werden wir bei Darstellung der bis jetzt gewonnenen und einigermaßen gesicherten Versuchsergebnisse und physikalisch-chemischen Messungen so verfahren, daß wir vom einfachen zum komplizierteren fortschreiten, also erst die Reihe der wichtigsten Einstoffsysteme besprechen, danach die binären Systeme derselben untereinander, endlich die ternären in streng systematischer Reihenfolge. Es ist damit stets das Prinzip gewahrt, die Komponenten nach Maßgabe ihrer ungefähren natürlichen Häufigkeit (nach CLARKEs Aufstellung)[2]) aufeinander folgen zu lassen. Die Reihe der zu behandelnden Einstoffsysteme ist in den genannten neun Komponenten bereits entwickelt. Es folgen die Kombinationen derselben zu je zweien, und die daraus sich ergebenden Dreistoffsysteme sind so in ihrer Reihenfolge bestimmt, daß zuerst mit der häufigsten Komponente, SiO_2, anfangend, diese zu allen nun folgenden binären Teilsystemen als dritte hinzugefügt wird usf. Da vollständige Zustandsdiagramme von Vier- und Mehrstoffsystemen noch nicht vorliegen, wohl aber eine ganze Anzahl wichtiger Teilsysteme mit kongruenten Komponenten (s. S. 93, 128), so sind diese Teilsysteme als Unterabteilungen der polynären Systeme beibehalten worden. Auch etwa schon vorliegende statistisch-analytische Untersuchungen über einzelne mineralogisch besonders wichtige Teilsysteme sind an dieser Stelle immer aufgenommen worden, bilden sie doch in den meist vorliegenden sehr komplizierten Fällen erste wichtige Anhaltspunkte für die natürlichen Bildungsverhältnisse, demnach auch gewissermaßen das Gerüst des noch fehlenden Zustandsdiagrammes.

[1]) Vgl. P. NIGGLI, Die Naturwissenschaften **4**, 1916, Heft 43, 44, 45.

[2]) Diese unterscheidet sich von der von WASINGHTON gegebenen nur durch die Voranstellung des Natriums vor Kalium und Magnesium.

II. Übersicht über die magmatisch wichtigen Systeme

Im nachfolgenden sind die jetzigen Kenntnisse über die Gleichgewichte mit den magmatisch wichtigen Komponenten zusammengestellt. Wir haben S. 163 gesehen, daß mit Einbegreifung des Wassers neun Oxyde als Komponenten in erster Linie in Betracht kommen (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, K_2O, Na_2O, H_2O). Schon die Zahl der Kombinationen dieser Komponenten zu zweien ist recht beträchtlich. Die entsprechenden Zweistoffsysteme sind aber in petrologischer und minerogenetischer Hinsicht oft recht verschieden wichtig, und nur eine Auswahl hat bis jetzt eine mehr oder weniger eingehende Erörterung erfahren. Das letztere gilt in noch höherem Maße von den Dreistoffsystemen dieser Komponenten. Es erschiene daher verfrüht, die Behandlung der Gleichgewichte vom rein petrographischen Standpunkte für das Magma in seiner so mannigfaltigen Zusammensetzung durchzuführen. Es ist eher vorzuziehen, die vorhandenen Untersuchungen nach rein physikalisch-chemischen Gesichtspunkten zu ordnen, etwa entsprechend wie man in der Metallkunde verfährt. Daran lassen sich alsdann in vielen Fällen wichtige Anwendungen auf die Entstehung einzelner Mineralien und ihrer Paragenesen und Successionen knüpfen. Die Forschung auf diesem mineralogisch-petrologischen Gebiete schreitet zwar langsam aber stetig voran; schon jetzt vermag man auf die angedeutete Weise die einzelnen Mineralien einem natürlichen System unterzuordnen, und nicht umgekehrt.

a) Die mineralischen Einstoffsysteme

1. Das Einstoffsystem SiO_2

Wasserfreies Siliciumdioxyd SiO_2 ist in acht verschiedenen Modifikationen bekannt, nämlich als gewöhnlicher β-Quarz[1]) und α-Quarz, als β-Tridymit und α-Tridymit, als β-Christobalit und α-Christobalit, Chalcedon und Kieselglas. Weiterhin wurden Andeutungen einer dritten Form des Tridymits beobachtet.

[1]) Entsprechend S. 49 soll mit α immer die bei höherer Temperatur stabile Modifikation bezeichnet werden. Beim Quarz hat man in einer Zeit, als Umwandlungen der Mineralien noch als Ausnahmeerscheinungen gelten konnten und ein allgemeines Bezeichnungsprinzip daher entbehrlich schien, die oberhalb 575° stabile Form des Quarzes als β-Quarz bezeichnet. Weil es sich nicht um eigentliche Mineralnamen handelt, kann eine Änderung der Benennung nach einem allgemeinen Grundsatze kaum Verwirrung hervorrufen. Wird bei irgend einem Körper zwischen der α- und der β-Form eine neue stabile Modifikation entdeckt, so muß die Bezeichnung β in γ umgewandelt werden. Das hier angenommene Bezeichnungsprinzip wurde z. B. schon von Day c. s. bei den drei Formen des Calciumorthosilikates angewendet (s. Tscherm. Min. Mitt. **26**, 1907, 202), von Allen und Crenshaw bei den Zinksulfiden: α-ZnS oder Wurtzit ist stabil oberhalb 1020°, β-ZnS oder Zinkblende stabil von 1020° an abwärts (Amer. Journ. of Sc. [4], **34**, 1912, 394).

Die Stabilitätsverhältnisse des Siliciumdioxyds wurden von C. N. FENNER[1]) von neuem untersucht; nur in bezug auf den Chalcedon in seinem Verhältnis zu den anderen Modifikationen herrschte bis vor kurzem noch Unsicherheit; er hat sich nunmehr nach R. WIETZELS Untersuchungen als eine feinkristalline Form des Quarzes erwiesen (s. u.). Die Gebiete der Stabilität sind aus dem folgenden Schema zu ersehen:

$$\beta\text{-Quarz} \overset{575^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Quarz} \overset{870^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Tridymit} \overset{1470^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Christobalit} \overset{1710^0 \pm 10^0}{\rightleftarrows} \text{Schmelze.}$$

Außerdem zeigt sowohl der Tridymit wie der Christobalit im Gebiet seiner instabilen Existenz eine umkehrbare Umwandlung:

$$\beta\text{-Tridymit} \overset{120^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Tridymit}; \quad \beta\text{-Christobalit} \overset{180-270^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Christobalit.}$$

Die Umwandlungen gehören nach FENNER zwei verschiedenen Typen an. Diejenigen der ersten Art sind von einer geringfügigen Änderung der Kristallgestalt begleitet und finden in unmittelbarer Nähe des Gleichgewichtspunktes scharf statt. Hierzu gehört die Quarzumwandlung bei 575° und diejenige des Tridymits bei 120° sowie diejenige des Christobalits bei 180—270°. Die schwankende, aber in jedem einzelnen Fall bei verschiedenen Präparaten genau definierte Temperatur der letzteren Umwandlung wurde von A. SMITS und K. ENDELL (s. S. 57) auf einen Mangel an molekularem Gleichgewicht in der festen Phase zurückgeführt, der sich gerade bei dieser Modifikationsänderung durch eine schwankende Umwandlungstemperatur bemerkbar macht.

Die Umwandlungen der zweiten Art (α-Quarz $\rightleftarrows$ α-Tridymit, α-Tridymit $\rightleftarrows$ α-Christobalit und α-Christobalit $\rightleftarrows$ Schmelze) gehen äußerst träge vor sich. Die Feststellung der Umkehrbarkeit der Umlagerung gelang C. N. FENNER nur mit Hilfe einer katalytisch wirkenden Schmelze, z. B. von Natriumwolframat[2]). Diese Umwandlungen liefern vorzügliche Beispiele der OSTWALDschen Regel von den Umwandlungstufen: Quarz geht (nach F. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, s. u.) beim Erhitzen auf 1300 bis 1350° sehr langsam in Christobalit über, obgleich letzterer bei dieser Temperatur noch instabil ist, und erst allmählich gesellt sich der bei diesen Temperaturen wirklich stabile α-Tridymit hinzu. Es ist aber bemerkenswert, daß dieser spezielle Vorgang auch ohne Zuhilfenahme eines Flußmittels sich abspielt. Auch Kieselglas verwandelt sich schon oberhalb 1200° in Christobalit[3]); der hier stabile Tridymit wird in meßbarer Zeit nicht gebildet. Dagegen gibt Kieselglas bei 850° allmählich Tridymit an Stelle des stabilen α-Quarzes. In trockener Hitze liefert Quarz nur Tridymit. Verschiedene Beobachtungen über die Struktur von Quarzit- (Dinas-)Steinen, die in den Gewölben von technischen SIEMENS-MARTIN-Öfen verwendet worden waren, sowie eines besonderen Kieselglassatzes hat H. LE CHATELIER mitgeteilt[4]).

Tridymit ist öfters aus wässerigen Lösungen unterhalb von etwa 400° künstlich dargestellt worden (so von J. KÖNIGSBERGER, E. BAUR

[1]) C. N. FENNER, Journ. of the Washington Acad. of. Sc. 2, 1912, 471; ausführlicher Amer. Journ. of Sc. (4) **36**, 1913, 331; Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1914, 133.

[2]) Mit Wolframtrioxyd als Katalysator führte auch P. QUENSEL (Zentr.-Bl. f. Min. **1906**, 657, 728) Untersuchungen über die Umwandlung des Quarzes in Tridymit aus.

[3]) K. ENDELL und R. RIEKE, TSCHERM. Min. Mitt. **31**, 1912, 502. Die Geschwindigkeit der Bildung des Christobalits wurde hier genauer verfolgt.

[4]) H. LE CHATELIER, Compt. rend. **163**, 1916, 948; **162**, 1916, 853; s. a. O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. **1916**, II, 1; H. LE CHATELIER, Bull. soc. franç. min. **40**, 1917, 44; E. RENGADE, Compt. rend. **166**, 1918, 779.

u. a.). Die niedrigste, sicher nachgewiesene Temperatur der natürlichen Tridymitbildung ist 73°, als Temperatur der Thermen von Plombières, in denen die Neubildung des Tridymits von A. DAUBRÉE beobachtet wurde. Bei 400—500° geht dagegen nach dem Befunde FENNERS Kieselglas, amorphe gefällte Kieselsäure, Tridymit und Christobalit unter dem Einfluß einer wässerigen Natriumkarbonatlösung in einer Stahlbombe unter Druck erhitzt in Quarz über. Die Dauer des Umstehens betrug nur zwei bis drei Tage. Bei gewöhnlicher Temperatur halten sich Tridymit und Christobalit durch geologische Zeiträume hindurch unverändert, wie das Vorkommen des Tridymits namentlich in Ergußgesteinen beweist; seltener ist dasjenige des Christobalits[1]).

Für das geologische Thermometer läßt sich nach Obigem nur die Umwandlung β-Quarz $\leftrightarrows$ α-Quarz bei 575° benutzen, weiterhin die Tatsache, daß Quarz nach den bisherigen Erfahrungen niemals oberhalb 870° auskristallisiert, abgesehen von dem erheblichen Einfluß des Drucks auf die Umwandlungstemperatur des Quarzes in Tridymit (vgl. S. 63).

Der stabile Schmelzpunkt des Siliciumdioxyds (als Christobalit) wurde von K. ENDELL, R. RIEKE und F. HOFFMANN[2]) in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu 1685° ±10° bestimmt; FENNER dagegen gab als Resultat seiner Messung nur 1625° an. Eine besondere genaue Nachprüfung dieses Ergebnisses von J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN[3]) bestimmte den Schmelzpunkt von α-Christobalit zu 1710° ±10°, denjenigen des Tridymits zu 1670° ± 10°. Der gleichfalls bei so hoher Temperatur instabile α-Quarz schmilzt schon bei ca. 1470°, wandelt sich aber gleichzeitig mit ungefähr ebenso großer Geschwindigkeit in Christobalit um (nach FENNER).

Über die einzelnen Umwandlungen möge noch das Folgende erwähnt werden:

β-Quarz $\underset{}{\overset{575^\circ}{\rightleftarrows}}$ α-Quarz. Durch genaue Messung der linearen Ausdehnung des Quarzes entdeckte H. LE CHATELIER[4]) im Jahre 1889 die umkehrbare Umwandlung (vgl. S. 60). Seine Daten sind in untenstehender Tabelle angegeben. Die Temperaturangabe von 570° für die Umwandlung hat sich später als etwas zu niedrig herausgestellt.

Verlängerung eines Quarzstabes auf 100 mm berechnet.

Temperatur	∥ c	⊥ c
270°	0,20 mm	0,43 mm
480°	0,54 „	0,84 „
570°	0,93 „	1,38 „
660°	0,97 „	1,59 „
750°	0,95 „	1,59 „
990°	0,86 „	1,55 „

[1]) S. dazu A. LACROIX, Bull. soc. franç. de min. **14**, 1891, 185.

[2]) K. ENDELL und R. RIEKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **79**, 1912, 252.

[3]) J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, Amer. Journ. of Sc. [4] **46**, 1918, 417. Eine neue Bestimmung von R. WIETZEL (Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 87 f.) ergab 1696° ± 10°. Der Wert von FERGUSON ist in den Diagrammen dieses Buches beibehalten.

[4]) H. LE CHATELIER, Compt. rend. **108**, 1889, 1046.

Daraufhin fand LE CHATELIER z. T. gemeinsam mit E. MALLARD[1]) die zirkulare Doppelbrechung des α-Quarzes etwas größer als diejenige des β-Quarzes und daß die gewöhnliche Doppelbrechung ε—ω sich bei der Umwandlung sprungweise um ein Geringes ändert. O. MÜGGE[2]) machte (1907) durch Untersuchung der Ätzfiguren wahrscheinlich, daß α-Quarz hexagonal-trapezoedrische Symmetrie besitzt, im Gegensatz zu der trigonal-trapezoedrischen des β-Quarzes. Schließlich bestimmten F. E. WRIGHT und E. S. LARSEN[3]) sowie F. RINNE und R. KOLB[4]) die Änderung der optischen Eigenschaften des Quarzes bei der Umwandlung mit großer Genauigkeit. Diese Forscher haben auch die nur 3,3′ betragende Winkeländerung zwischen den Flächen $(10\bar{1}1)$ und $(\bar{1}101)$ bei der Umwandlung gemessen[5]). Die Wärmetönung bei der Umwandlung ist auf Erhitzungs- und Abkühlungskurven leicht nachweisbar und beträgt nach W. P. WHITE[6]) etwa 7,8 cal pro g.

Mehrfach geglühter Quarz zeigt nach R. WIETZEL (a. a. O., S. 84) eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur um bis zu 10°. Der Quarz äußert also, wenn auch in wesentlich geringerem Maße, das gleiche Verhalten wie der Christobalit (s. u.).

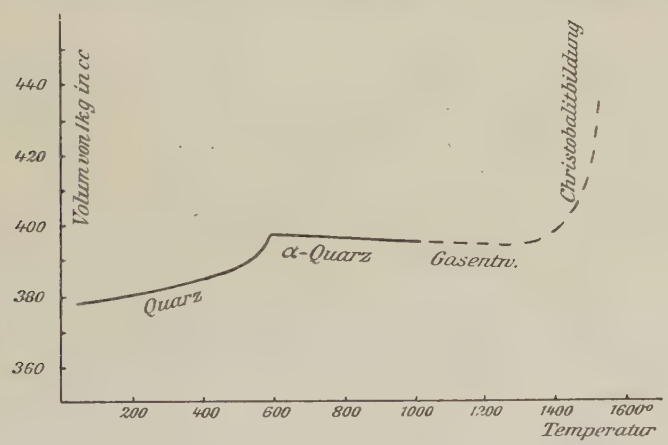


Fig. 114. Volumenkurve des Quarzes (nach DAY c. s.).

Schließlich bestimmten DAY, SOSMAN und HOSTETTER[7]) nach der S. 47 beschriebenen Methode das spezifische Volumen von reinem, einschlußfreiem Bergkristall (von Minas Geraes, Brasilien) bis etwa 1500° (Fig. 114). Zwischen etwa 950° und 1250° wurden die Messungen durch eine Gasentwicklung aus dem Versuchskörper (S. 47) gestört, bei ca. 1300° beginnt eine zunehmend schnelle Umwandlung in den viel weniger dichten Christobalit. Besonderes Interesse beansprucht das Verhalten in der Nähe der Umwandlung bei 575°. Das starke Ansteigen der Volumenkurve von ca. 200° unterhalb der Umwandlungstemperatur an und die Volumabnahme beim Erhitzen des α-Quarzes ließen

[1]) H. LE CHATELIER und E. MALLARD, Compt. rend. **109**, 1889, 264; **110**, 1890, 339.

[2]) O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min., Festband 1907, 181.

[3]) F. E. WRIGHT und E. S. LARSEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 338.

[4]) F. RINNE und R. KOLB, N. Jahrb. f. Min. **1910**, II, 138.

[5]) F. RINNE und R. KOLB, Zentr.-Bl. f. Min. **1911**, 65. Merkwürdigerweise tritt die optische Umwandlung immer einige Sekunden eher auf als die geometrische, sowohl beim langsamen Erhitzen wie beim Abkühlen. S. a. F. E. WRIGHT, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **3**, 1913, 485.

[6]) W. P. WHITE, Amer. Journ. of Sc. [4] **47**, 1919, 41.

[7]) A. L. DAY, R. B. SOSMAN, J. C. HOSTETTER, Amer. Journ. of Sc. [4] **37**, 1914, 1.

sich mit Rücksicht auf die GLADSTONEsche Regel nach den Lichtbrechungsmessungen von RINNE und KOLB (s. S. 58) erwarten. Diese Regel besagt, daß der Ausdruck $\frac{n-1}{D}$ oder $(n-1) \cdot V$ unabhängig von der Modifikation oder dem Aggregatzustand eines Körpers ist (D = Dichte, V = spezifisches Volumen). Dem Abfallen der Lichtbrechungskurve muß somit ein Ansteigen der Volumenkurve entsprechen und umgekehrt. Quantitativ gilt die Beziehung allerdings nicht genau, wie aus den folgenden, aus den Tabellen von RINNE und KOLB sowie DAY c. s. kombinierten Zahlen hervorgeht. Für n ist dabei wie üblich $\frac{2\omega + \varepsilon}{3}$ angesetzt. Der Gang in den Werten für $(n-1)\,V$ ist wohl auf Rechnung der Temperatur zu setzen.

t =	23°	550°	650°
$(n-1) \cdot V$ =	206,5	211,3	212,8

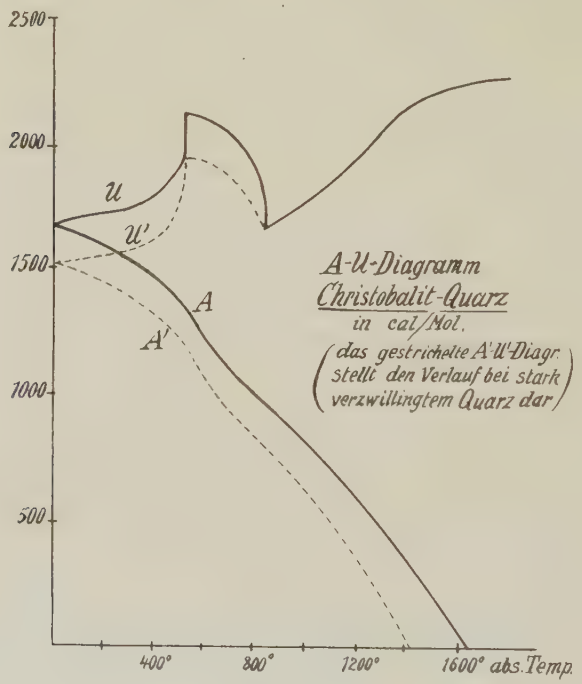


Fig. 115.

Die metastabile Umwandlung des Quarzes in Christobalit studierte R. WIETZEL[1]) eingehend auf Grund seiner Messungen der spezifischen Wärme von Quarz, Christobalit und Kieselglas in weitem Temperaturbereiche nach dem NERNSTschen Theorem. Es ergibt sich ein A-U-Diagramm (vgl. S. 82), das in Fig. 115 wiedergegeben sei und einen metastabilen Umwandlungspunkt für die Reaktion α-Quarz $\rightleftarrows$ α-Christobalit bei 1400° C liefert, in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Interessant ist der Verlauf einer gleichfalls eingetragenen A-U-Kurve für stark verzwillingten Quarz, die auf einen niedriger gelegenen Umwandlungspunkt für solchen schließen läßt. Die A-U-Diagramme für die Reaktionen α-Quarz $\rightleftarrows$ Schmelze und α-Christobalit $\rightleftarrows$ Schmelze lassen sich durch die Unsicherheit der Bestimmung der spezifischen Wärmen beim absoluten Nullpunkt noch nicht mit den Tatsachen vereinbaren.

[1]) R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 71—95.

Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die Wärmekapazität des Quarzes viel kleiner, als dies der abnorm großen Volumenzunahme mit steigender Temperatur entspricht. Betrachtet man ein solches abnormes Wärmeverhalten im Zusammenhang mit der Änderung der optisch-kristallographischen Eigenschaften des Quarzes als Anzeichen einer Zustandsänderung, so muß sich diese notwendigerweise auf ein Intervall von 400° unterhalb des Umwandlungspunktes erstrecken (W. P. WHITE[3]). Die Bestimmung der spezifischen Wärme des Quarzes von R. WIETZEL[4]) ergab sehr ausgeprägte scharfe Maxima für die Umwandlungstemperatur, welche bei stark verzwillingtem Quarze freilich durch Oberflächenwirkungen verursacht erscheinen (vgl. nachstehende Fig. 116, welche die Darstellung der Atomwärmen [cal/20,1 g] nach WIETZEL wiedergibt).

Der starken Volumenänderung des sich umwandelnden Quarzes in einem kleinen Temperaturintervall (um ca. 2,4 % zwischen 575° und 500°) ist nach DAY c. s. eine erhebliche Bedeutung beizumessen, indem dadurch Spalten und Sprünge in schon fast

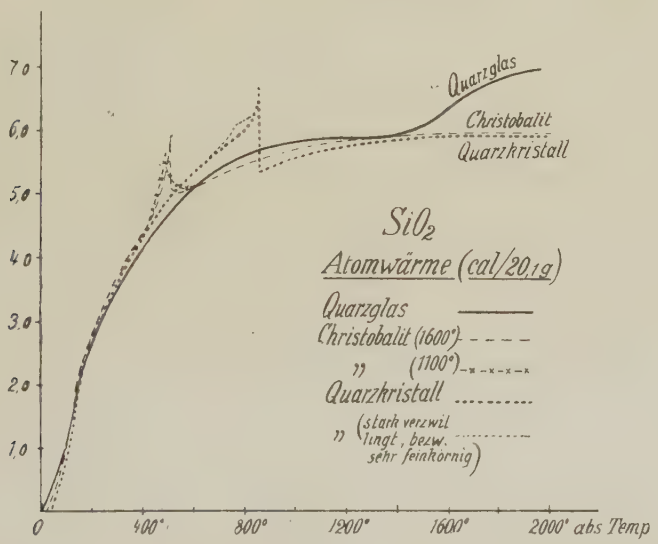


Fig. 116.

ganz verfestigten quarzführenden Gesteinen aufgerissen werden, die sich dann mit dem pegmatitbildenden Schmelzrest des Magmas ausfüllen. Auch die häufige Zersplitterung von Quarz in den Vitrophyren dürfte auf eine schnelle Umwandlung zurückzuführen sein.

Ätzversuche an Kugeln von α- und β-Quarz stellte R. NACKEN[1]) an mit dem Ergebnis, daß der α-Quarz sicher der hexagonal-trapezoedrischen Symmetrieklasse angehört.

α-Quarz $\overset{870^0}{\rightleftarrows}$ β-Tridymit. Diese Umwandlung kann ohne Anwendung eines Flußmittels in meßbarer Zeit nicht beobachtet werden. α-Quarz wandelt sich dagegen bei 1500—1600° in einigen Stunden vollständig in Christobalit um. Die Umwandlung bei 870° ist mit einem Volumeneffekt von ca. 14 % verknüpft ($V_{Tr} > V_{Qu}$). Über den Einfluß des Drucks vgl. S. 63.

---

[3]) W. P. WHITE, Amer. Journ. of Sc. [4] **47**, 1919, 43.
[4]) R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 81.
[1]) R. NACKEN, N. Jahrb. f. Min. **1916**, I, 71.

Die Tatsache, daß unterhalb ca. 870° Quarz, oberhalb dieser Temperatur Tridymit aus Flußmitteln (Natriumwolframat z. B.) auskristallisiert, ist schon im Jahre 1878 mit aller Schärfe von P. HAUTEFEUILLE[1]) nachgewiesen worden.

β-Tridymit $\overset{120^0}{\rightleftarrows}$ α-Tridymit. Der optisch zweiachsige, wahrscheinlich rhombisch-pseudohexagonale β-Tridymit wird bei der Umwandlung in die α-Form optisch einachsig, und die vorwiegend ausgebildete Basisfläche zeigt das typische konoskopische Interferenzbild. In anderen als den basalen Lagen ist der α-Tridymit wie der β-Tridymit schwach doppelbrechend. Von H. STEINMETZ[2]) wurde eine kleine Volumenänderung bei der Umwandlung (V_β um 0,6 % kleiner als V_α) nachgewiesen. Weiterhin fand C. N. FENNER (a. a. O.) mittels Erhitzungskurven nicht nur die Umwandlung bei 120° (genauer bei 117°), sondern ebenfalls eine ganz scharfe weitere bei 162°, die sich optisch bis jetzt noch nicht verfolgen ließ. Streng genommen müßte man wohl nur die zwischen 117° und 162° stabile Form als β-Tridymit, die gewöhnliche unterhalb von 117° beständige aber als γ-Form bezeichnen.

β-Christobalit $\overset{180-270^0}{\rightleftarrows}$ α-Christobalit[3]). Der schwach doppelbrechende pseudoreguläre β-Christobalit wird bei der Umwandlung optisch isotrop. Die Umwandlung läßt sich mittels thermischer Kurven nachweisen (FENNER) und ist von einer gut meßbaren Volumenzunahme begleitet (2—5 % nach Dilatometerversuchen von ENDELL und RIEKE)[4]). Der α-Christobalit besitzt nahezu dasselbe spezifische Volumen wie das Kieselglas. Ein größtenteils zu α-Christobalit entglastes Produkt bleibt einheitlich und klar durchsichtig bis zur Umwandlung bei 230° und wird dann rissig und trübe. Schutzröhren aus Kieselglas, die in α-Christobalit entglasten, kann man bei Temperaturen über 300° sehr lange Zeit noch gebrauchen, ohne daß sie durch Übergang in die β-Modifikation zerfallen.

Die für die Umwandlungen wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Formen des Siliciumdioxyds sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt (s. S. 171).

Natürliches Kieselglas kommt als „Lechatelierit“[5]) als Einschmelzungsprodukt in vulkanischen Gesteinen sowie in den sogenannten Fulguriten (Blitzröhren) vor, auch als Überzug auf vom Blitzschlag angeschmolzenen Quarzitbrocken des Hochgebirges.

Amorphe gefällte Kieselsäure verhält sich nach vollständiger Entwässerung genau wie das Kieselglas. In diesem Zusammenhang ist auch eine röntgenographische Beobachtung von S. KYROPOULOS[6]) von Interesse, derzufolge ein zwei Stunden lang auf 1300° erhitztes Präparat von amorphem Kieseldioxyd deutlich die Kristallstruktur des Christobalits angenommen haben muß, wie die Lage der bestimmten Interferenzflecken der Röntgenogramme zeigte.

In Fig. 117 (S. 172) ist das Stabilitätsschema des Systems SiO_2 dargestellt. Die Umwandlungskurven und die Schmelzkurve zeigen qualitativ das richtige Einfallen. Man ersieht, daß sämtliche Umwandlungskurven bei wachsenden Drucken nach rechts sich neigen, weil die Umwandlungen sich alle unter Ausdehnung vollziehen. Nur die Schmelzkurve verläuft

[1]) P. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. **86**, 1878, 1133, 1194.

[2]) H. STEINMETZ, Zeitschr. f. phys. Ch. **52**, 1905, 465.

[3]) S. dazu besonders auch S. 57.

[4]) K. ENDELL und R. RIEKE, TSCHERM. Min. Mitt. **31**, 1912, 508, 510. Über natürlichen Christobalit s. a. P. RAMDOHR, Jahrb. d. Preuß. Geol. Land.-Anst. 1920, **40**, I, 284—353.

[5]) A. LACROIX, Bull. soc. franç. de min. **38**, 1915, 182, 188.

[6]) S. KYROPOULOS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **99**, 1917, 197.

Modifikation	Kristallform	Dichte	Brechungsindex	Doppelbrechung $\varepsilon - \omega$	Sonstige optische Konstanten
β-Quarz	trigonal-trapezoedr.	2,65	$\omega_D = 1{,}5352$ bei 570° [1]) $\varepsilon_D = 1{,}5430$ bei 570°	+ 0,0091 bei 20° + 0,0080 bei 570° [2])	Spezifische Drehung $[\alpha]_D = 21{,}7°$ bei 20° [2]) $[\alpha]_D = 24{,}1°$ bei 560° [2])
α-Quarz	hexagonal-trapezoedr.	wenig < β-Quarz	$\omega_D = 1{,}5328$ bei 580° [1]) $\varepsilon_D = 1{,}5404$ bei 580°	+ 0,0076 bei 590° [2])	Spezifische Drehung $[\alpha]_D = 25{,}2°$ bei 600° [2])
β-Tridymit	pseudohex., wahrscheinl. rhombisch	2,32	1,475 [3])	+ 0,0021 [4])	$2V =$ ca. $35\frac{1}{2}°$. I. Mittellinie $\perp (001)$ [3])
α-Tridymit	hexagonal	ca. 2,30	—	schwach	
β-Christobalit	pseudoregulär	2,33	1,485 [3])	0,0005 [4])	
α-Christobalit	regulär	2,21	—	isotrop	
Kieselglas	amorph	2,21	1,460 [5])	isotrop	

nahezu vertikal, mit unbekannter Einfallrichtung, weil der Volumeneffekt beim Übergang des α-Christobalits in der Schmelze außerordentlich klein ist.

Als Chalcedon wird eine faserige bezw. feinkristallisierte Art des Siliciumdioxydes bezeichnet, welche wahrscheinlich durch Kristallisation von kolloidaler Kieselsäure entstanden ist. Mineralogisch hat man den Chalcedon meist nur durch die Struktur vom Quarz verschieden betrachtet[6]). Nun fand aber FENNER, daß der Chalcedon keine Spur der scharfen Umwandlung des Quarzes bei 575° zeigt. Doch fand neuerdings R. WIETZEL[7]), daß der Chalcedon auf der Kurve seiner Atomwärme

[1]) F. RINNE und R. KOLB, N. Jahrb. f. Min. **1910**, II, 152.

[2]) F. E. WRIGHT und E. S. LARSEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 348.

[3]) C. N. FENNER, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **2**, 1912, 473.

[4]) E. MALLARD, Bull. soc. franç. de min. **13**, 1890, 161. P. RAMDOHR, Jahrb. d. Pr. Geol. Landesanst. **40**, 1920, I, 284 findet die Doppelbrechung von β-Christobalit zu ca. 0,0015 > Leucit.

[5]) A. L. DAY c. s. TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1907, 184, 224; nach A. LACROIX, Bull. soc. franç. de min. **38**, 1915, 182, 188 ist die Dichte des Kieselglases 2,204, sein Brechungsindex für D-Licht 1,4585.

[6]) Nach WALLÉRANT, HEIN u. a. Vgl. die Zusammenstellung von W. WETZEL, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 356.

[7]) R. WIETZEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 71—95.

E. W. WASHBURN und L. NAVIAS (Proceed. Nation. Acad. Sc. **8**, 1922, 1—5) haben diesen Befund durch sorgfältige Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Chalcedons im natürlichen und geglühten Zustande bestätigt gefunden. Geglühter Flint und Chalcedon entspricht dem Christobalit, auch in den Umwandlungseigenschaften, gewöhnlicher Chalcedon dem Quarz.

ein Maximum bei 575° zeigt und auch die gleiche Kristallisationswärme wie Quarz besitzt. Demnach ist also der Chalcedon eine vom Quarz nicht verschiedene Modifikation des Siliciumdioxydes[1]). Beim Erhitzen auf 1545° wandelt sich Chalcedon schnell in Christobalit um. Die große Oberfläche der Chalcedonaggregate wirkt beschleunigend auf die Umwandlung, wie sich auch schon verzwillingte Quarzkristalle schneller in Christobalit umwandeln als einheitliche; die Verwachsungsebenen der Zwillinge scheinen sich also wie die freien Oberflächen zu verhalten[2]).

Ein Verdampfen der Schmelze des Siliciumdioxyds findet bereits beim Schmelzpunkt des Platins reichlich statt[3]).

Schließlich bildet noch die Frage nach der Ausbildung des Quarzes in der rechts- oder linksdrehenden Form, insbesondere die Ursache der Entstehung des Racemkörpers

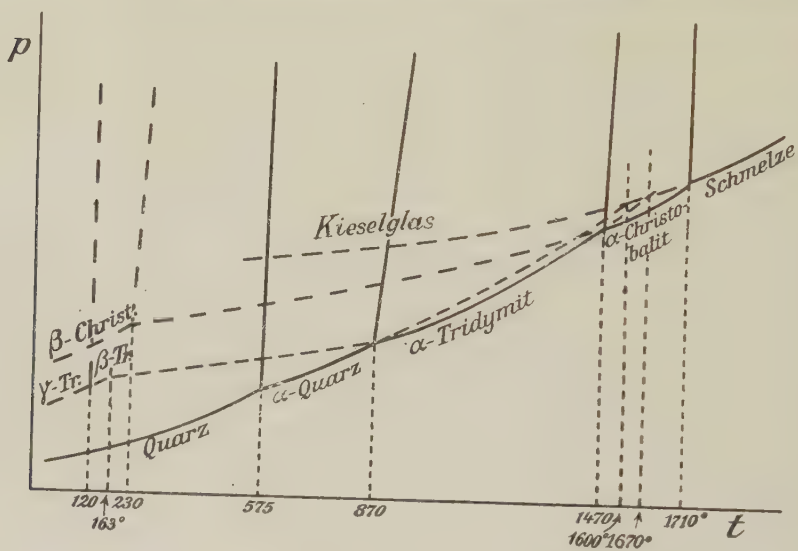


Fig. 117. p—t-Zustandsdiagramm des Siliciumdioxyds.

als Parallel- oder Zwillingsverwachsung von linken und rechten Kristallen besonderes physikalisch-chemisches Interesse. Diese Frage wurde von O. MÜGGE[4]) und H. SCHNEIDERHÖHN[5]) besprochen. Die Racemkörper entstehen hauptsächlich dort, wo verwickelt zusammengesetzte Lösungen mineralbildend wirkten, so z. B. auf den Erzgängen, weniger aber bei den Quarzen vom alpinen Typus, welche wohl aus einfacher zusammengesetzten Lösungen und bei höherer Temperatur gebildet worden sind. SCHNEIDERHÖHN vermutet

[1]) Über die von VAN DER VEEN, WALLÉRANT, MICHEL-LÉVY, MUNIER-CHALMAS vermuteten polysymmetrischen Beziehungen des sogenannten Lutecits und Quarzins zum Chalcedon und Quarz s. u. a. den erstgenannten Autor, Chem. Weekbl. **14**, 1917, 508.

[2]) O. MÜGGE; vgl. K. ENDELL und R. RIEKE, a. a. O., P. PAWLOW, Zeitschr. f. phys. Ch. **72**, 1910, 394.

[3]) A. L. DAY und E. S. SHEPHERD, Science **23**, 1906, 670.

[4]) O. MÜGGE, Fortschr. d. Min. **1**, 1911, 66; N. Jahrb. f. Min. **1892**, I, 1; s. a. bes. Centr.-Bl. f. Min. **1921**, 641—648.

[5]) H. SCHNEIDERHÖHN, N. Jahrb. f. Min. **1912**, II, 1.

deshalb, daß die Lösungsgenossen die Rolle von racemisierenden Katalysatoren gespielt haben.

2. Das Einstoffsystem Al_2O_3

Dimorphie im System Al_2O_3 haben zuerst G. A. RANKIN und H. E. MERWIN[1]) nachgewiesen. Die früher beschriebene α-Form hat ihren Schmelzpunkt bei $2050^0 \pm 4^0$ (nach C. W. KANOLT[2])). Die β-Modifikation entsteht besonders bei Anwesenheit einer kleinen Menge von Magnesiumoxyd (etwa 5%), während geringe Beimischungen von CaO und SiO_2 zur Schmelze die Bildung der anderen Modifikation begünstigen. Wahrscheinlich ist die β-Form monotrop in bezug auf die α-Modifikation; hat sich einmal β-Al_2O_3 gebildet, so kann es selbst durch Umschmelzen nicht in die α-Kristallart übergeführt werden.

β-Al_2O_3 kristallisiert hexagonal, häufig in Gruppen übereinandergreifender Tafeln von dreiseitiger Begrenzung; die basale Spaltbarkeit ist vollkommen. Die Bestimmung von ω ergab 1,677 ± 0,003, diejenige von ε Werte zwischen 1,635 und 1,650. Dichte (an einem künstlichen Korund aus einem Schleifstein bestimmt) 3,30 ± 0,1.

Der gewöhnliche α-Korund ist ditrigonal-skalenoedrisch kristallisiert, einachsig, $\varepsilon = 1{,}760$; $\omega = 1{,}768 \pm 0{,}003$. Das sehr hohe Kristallisationsvermögen dieser Kristallart macht es praktisch unmöglich, ein Glas von dieser Zusammensetzung zu erhalten. Die Körner einer erstarrten Al_2O_3-Schmelze sind meist ohne scharfe Kristallflächen ausgebildet, meist abgerundet, und zeigen reichliche Blaseneinschlüsse; aus Gemischen mit anderen Substanzen erhält man den Korund mehr in Form von dünnen scharf begrenzten sechsseitigen Tafeln, welche oft vorzüglich den kristallographischen Symmetrietypus erkennen lassen.

Über das Vorkommen des Korundes in den natürlichen magmatischen Gesteinen sind besonders die Beobachtungen über Korundpegmatite von Bedeutung; dieselben sind in ihrem Vorkommen offenbar immer an kieselsäure-ärmere Magmen gebunden[3]).

3. Das Einstoffsystem Fe_2O_3

Bei Temperaturen oberhalb von etwa 1200^0[4]) verliert das amorphe Eisenoxyd langsam merkliche Mengen von Sauerstoff und geht dann in Eisenoxyduloxyd über, ein Vorgang, dessen Verständnis erst im System Fe_2O_3—FeO (S. 203f.) klar übersehen werden kann. Auch durch eine Sauerstoffatmosphäre läßt sich bei sehr hohen Temperaturen diese Dissoziation nur teilweise verhindern. In einer Sauerstoffatmosphäre bestimmte E. J. KOHLMEYER[5]) den Schmelzpunkt von reinem Eisenoxyd,

[1]) G. A. RANKIN und H. E. MERWIN, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 570; Zeitschr. f. anorg. Ch. **96**, 1919, 293.

[2]) C. W. KANOLT, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **3**, 1913, 315; Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1914, 15.

[3]) P. NIGGLI, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Leipzig, 1920, 178f.

[4]) S. HILPERT, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 1909, 4893.

[5]) E. J. KOHLMEYER, Metallurgie **6**, 1909, 323; die hier und von HILPERT (s. o.) angenommenen intermediären Verbindungen zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sind nach SOSMAN und HOSTETTER nicht vorhanden.

das nach dem Umschmelzen allerdings 2,95—3,74% FeO enthielt, zu 1562—1565°. Die von diesem Autor bei 1353—1250° und 1035—1028 beobachteten Verzögerungen der Abkühlung, welche von ihm als Umwandlungen gedeutet wurden, haben R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER[1]) nicht wieder aufgefunden, wohl aber eine solche bei 678° und eine kaum wahrnehmbare Unregelmäßigkeit der Abkühlungskurve bei 755—785°, letztere Temperaturangabe vielleicht als Hinweis oder gar identisch mit dem von OSMOND gefundenen Umwandlungspunkt A_2 des metallischen Eisens. Nach SOSMAN und HOSTETTER ist noch das Vorhandensein einer stark ferromagnetischen Form des Eisenoxydes zu vermuten, welche in der Natur allerdings selten zu sein scheint[2]).

H. E. MERWIN bestimmte an reinem synthetischem Eisenglanz, erhalten durch vollständige Oxydation von Magnetit (s. S. 205), für Licht von der Wellenlänge 700 $\mu\mu$: $\omega = 2{,}74$: $\varepsilon - \omega = -0{,}21$; die Absorption ist für ω etwas größer als für ε.

Die Bildung des Eisenglanzes als Produkt vulkanischer Gasreaktionen nach dem Schema

$$2\,FeCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 6\,HCl$$

wurde von GAY-LUSSAC bereits nachgeahmt. Bei Abnahme der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts und gleicher Weise wirkt Druckentlastung. Die für die kontaktpneumatolytische Bildung des Eisenglanzes bestehende Reaktionsgleichung

$$2\,FeFl_3 + 3\,CaCO_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3\,CO_2 + 3\,CaFl_2$$

ist noch nicht untersucht.

Die natürlichen Eisenoxyde enthalten oft etwas FeO in fester Lösung[3]), besonders die magmatisch entstandenen; der bekannte Hämatit von Rio (Elba) enthält das Eisenoxydul zonenweise verteilt (vgl. S. 205).

Das Einstoffsystem FeO ist in der Natur nicht selbständig, sondern nur in Verbindungen gebildet.

4. Das Einstoffsystem MgO

Als Periklas ist das Magnesiumoxyd eine typische kontaktmetamorphe Bildung (s. Abschn. F). Die künstlich durch starkes Erhitzen von Magnesiumoxychlorid oder Magnesia hergestellten MgO-Präparate bezw. die aus der Schmelze im Lichtbogenofen erhaltenen Kristalle sind regulär kristallisiert: aus reinsten Schmelzen bezw. auch aus Silikatschmelzen kristallisiert der Periklas in Form verrundeter Körner, in Gegenwart von CaO und Al_2O_3 oft aber in Kombinationen des Würfels und Oktaeders ausgebildet, mitunter auch Skelette[4]), deutlich

[1]) R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 807, 1188.
[2]) R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER, Bull. Amer. Inst. Min. Engin. **1917**, 903.
[3]) R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER, Bull. Amer. Inst. Min. Engin. **1917**, 933.
[4]) O. ANDERSEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **39**, 1915, 421.

spaltbar nach den Flächen des Würfels, Härtegrad 6. Den Schmelzpunkt bestimmte C. W. KANOLT[1]) zu $2800^0 \pm 13^0$.

Periklas ist in verdünntem Königswasser löslich (Unterschied von Spinell).

Über die Brechungsindices des reinsten künstlichen Periklas (von Staßfurt bezogen) für verschiedene Temperaturen s. O. WESTPHAL, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 516. Als guter Wert für n bei gewöhnlicher Temperatur (zwischen 24 bis 650°) für Na-Licht kann der von ihm gegebene 1,7378 gelten; dieser ist etwas größer als der von E. SOMMERFELDT[2]) beobachtete (n_{rot} = 1,7298; n_{Na} = 1,7350; n_{blau} = 1,7460). Der letztgenannte Autor bemerkte auch an bis 5 mm großen Spaltwürfeln von künstlichem Periklas Gleitflächen nach (110) und eine geringe anormale Doppelbrechung in dicken Präparaten.

5. Das Einstoffsystem CaO, K_2O, Na_2O

Calciumoxyd kristallisiert aus der Schmelze (Schmelzpunkt $2572^0 \pm 3^0$ nach C. W. KANOLT[3]) in regulären verrundeten Kristallkörnern, welche nach dem Würfel vollkommen spaltbar sind und bei einer Dichte von 3,316 den Brechungsindex n = 1,84 besitzen[4]); in größeren Kristallen erscheint das CaO oft anomal anisotrop. Wahrscheinlich existieren zwei reguläre Modifikationen des Calciumoxydes[5]), die sich nur sehr wenig voneinander äußerlich unterscheiden.

Das Einstoffsystem K_2O ist naturgemäß in freier Form in der Gesteinswelt nicht gebildet; man beobachtet es in künstlichen gelblichweißen Kristallen von der Dichte 2,32; bei 400° im Vakuum unter Zersetzung schmelzend[6]).

Entsprechend ist das Einstoffsystem Na_2O nur in Gestalt künstlicher weißer Kristallmassen von der Dichte 2,27 bekannt, welche bei Rotgluthitze schmelzen[6]).

6. Das Einstoffsystem H_2O, TiO_2, ZrO_2

Über die Polymorphie im System H_2O s. S. 24, 65 f. quantitative Angaben. Über die dihexagonal-pyramidale Form des Eises I ist eine ausführliche Diskussion vorhanden[7]).

Das Einstoffsystem TiO_2 ist als typischer Vertreter eines accessorischen Systems zu betrachten. Die Stabilitätsverhältnisse der drei Modifikationen des Titandioxydes als Rutil, Brookit und Anatas sind noch nicht bekannt. Die zahlreichen präparativ-synthetischen Ver-

---

[1]) C. W. KANOLT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1914, 12. Über Magnesiasteine der Technik s. H. LE CHATELIER, Compt. rend. **165**, 1917, 188.

[2]) E. SOMMERFELDT, Zentr.-Bl. f. Min. **1907**, 212.

[3]) C. W. KANOLT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1914, 12.

[4]) E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 215.

[5]) Neuerdings von J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN wahrscheinlich gemacht; s. Amer. Journ. of Sc. [4] **48**, 1919, 81. Vgl. a. Angaben bei R. B. SOSMAN, J. HOSTETTER und H. E. MERWIN, Journ. Wash. Acad. of Sc. **5**, 1915, 568 f. (wahrscheinlich amorphe Form).

[6]) E. RENGADE, Compt. rend. **144**, 1907, 753.

[7]) Siehe die neueren Angaben von A. B. DOBROWOLSKI, Arkiv för Kemi **6**, 1917, No. 7; O. MÜGGE, Zentr.-Bl. f. Min. **1918**, 137; F. RINNE, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **69**, 1917, 57; R. GROSS, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 201.

suche[1]) wie auch das Vorkommen in der Natur deuten darauf hin, daß der Rutil sich bei der höchsten, Anatas bei der niedrigsten Temperatur bildet, während Brookit bei mittleren Hitzegraden entsteht. Auch scheint der Rutil die im allgemeinen stabilste Phase zu sein, wenn auch Paramorphosen von Anatas nach Rutil bekannt sind. Zum Teil orientierte Verwachsungen der verschiedenen Modifikationen von TiO_2 kommen öfters vor, die Gleichgewichtseinstellung ist daher außerordentlich träge (vgl. S. 55, 62 und 81).

Die pneumatolytische Bildung von Anatas und Brookit wurde durch die experimentelle Darstellung derselben bei der Zersetzung von Titanfluoriddämpfen mit Wasserdampf von P. HAUTEFEUILLE erwiesen[2]).

Nach O. RUFF[3]) schmilzt das Titandioxyd bei ca. 1700°.

Das Einstoffsystem ZrO_2 ist in der Natur im Mineral Baddeleyit vertreten. Schmelzpunkt von reinem ZrO_2 bei ca. 2585°[4]).

7. Elementare Einstoffsysteme

Wir fassen hier eine Reihe von Elementen zusammen, welche als gelegentliche Begleiter magmatischer Massen auftreten und als Einstoffsysteme accessorischer Art deshalb gelten müssen.

Als Elemente, die sich unmittelbar aus dem Magma ausgeschieden haben, dürfen wohl nur einige Edelmetalle, Gold und die Platinmetalle, fernerhin Kohlenstoff in der Form des Graphits und des Diamanten gelten. Eisen kommt zwar an einigen Stellen gediegen in basischen Oberflächengesteinen vor (so von Ovifak auf Grönland, vom Bühl bei Kassel), doch ist das natürliche tellurische Auftreten des gediegenen Metalles eine seltene thermometamorphe Erscheinung (s. Abschn. F). Das meteorische gediegene Eisen wäre als besondere kosmisch-magmatische Bildung abgetrennt zu behandeln und bezieht sich vorwiegend auf das System Fe-Ni. Endlich ist zu erwähnen, daß vielleicht auch das Kupfer gelegentlich als magmatische Ausscheidung vorkommen dürfte[5]).

Gold und Platinmetalle

Das Vorkommen von gediegenem Gold als primäre Ausscheidung in Granit, Gabbrodiorit und anderen Gesteinen gilt als sicher erwiesen. Über die Löslichkeit des

[1]) Eine Zusammenstellung s. bei F. W. CLARKE, Data of Geochemistry 1911, 333.

[2]) P. HAUTEFEUILLE s. bei F. FOUQUÉ und MICHEL-LÉVY, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1882, 173.

[3]) O. RUFF, Zeitschr. f. anorg. Ch. **82**, 1913, 393. Die Bestimmungen an amorphem Titandioxyd und kristallisiertem Rutil schwanken sehr stark von 1400—1700°.

[4]) O. RUFF, Zeitschr. f. anorg. Ch. **82**, 1913, 391. Über die Möglichkeit der Herstellung hochfeuerbeständiger Gegenstände aus ZrO_2 siehe denselben Autor mit G. LAUSCHKE, ebenda, **87**, 1914, 198; **97**, 1916, 73.

[5]) Vgl. R. BECK, Die Lehre v. d. Erzlagerst. I, 1909, 26—28.

Goldes in Silikatschmelzen ist noch nichts Näheres bekannt. Der Schmelzpunkt des Goldes liegt bei 1062° (S. 15). Die Natur des von M. HANRIOT[1]) beschriebenen „braunen Goldes" ist noch fraglich. Eine vermeintliche Allotropie des Goldes nach J. THOMSEN wurde von W. J. VAN HETEREN[2]) widerlegt. Übrigens sind umkehrbare Umwandlungen bei Metallen, die bis vor kurzem als nur in einer Modifikation vorkommend galten, recht häufig. So fanden E. COHEN[3]) und seine Schüler Erscheinungen dieser Art beim Kupfer (71,7°) und Wismut (75°), sowie bei einigen anderen, nicht als Mineralien vorkommenden Metallen.

Wichtiger als Gold ist in den Eruptivgesteinen das Vorkommen von Platin, so besonders im Olivingabbro und Peridotit[4]). Das natürliche Platin ist freilich nicht ganz rein, es enthält neben geringen Mengen Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium und Kupfer als hauptsächlichste Verunreinigung 5—13% Eisen, ist also meist ein komplexes Mischkristallsystem. Die letztere Beimengung wird besonders aus dem Erstarrungsdiagramm des Systems Pt-Fe verständlich; nach E. ISAAC und G. TAMMANN[5]) bilden Platin und Eisen beim Auskristallisieren aus einer gemischten Schmelze eine lückenlose Mischkristallreihe. Zwischen dem Schmelzpunkt des reinen Platins (1755°) und demjenigen des Eisens (1530°) weist die Kristallisationskurve ein Minimum bei 1500° und einem Gehalt von 20% Platin auf. Bei der Abkühlung der Legierungen finden Umwandlungen statt, die aber bei weniger als 10% Fe nicht mehr nachweisbar sind und daher auf das meist reinere natürliche Mineral keine Anwendung finden können.

Der Eisengehalt des natürlichen Platins erklärt sich nach R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER[6]) unschwer durch eine Reduktion von Eisenoxydul in einer Atmosphäre, deren Sauerstoff-Partialdruck den Dissoziationsdruck des Oxydes unterschreitet. Damit im Einklang befinden sich Versuche der genannten Autoren, welche sie im System FeO-Fe_2O_3 in Platingefäßen im Vakuumofen angestellt haben (s. S. 204f.). Das Platin hat offenbar den Eisenoxyden des Magmas oder des heißen schon verfestigten Gesteines das Eisen in einer entsprechenden Atsmosphäre entzogen. Die neuerdings von A. KNOPF[7]) beschriebenen Vorkommnisse von Gold-Platin-Palladiumgängen sind mit Granitporphyr verknüpft.

---

[1]) M. HANRIOT, Compt. rend. **151**, 1911, 1355; **152**, 1911, 138. M. HANRIOT und F. RAOULT, ebendort, **155**, 1913, 1085.

[2]) W. J. VAN HETEREN, Chem. Weekbl. **2**, 1905, 47.

[3]) E. COHEN und W. D. HELDERMAN, Proceed. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **16**, 1913, 628 (für Cu); E. COHEN und A. L. TH. MOESVELD, Zeitschr. f. phys. Ch. **85**, 1913, 419 für Bi; ferner **87**, 1914; **89**, 1915, an zahlreichen Stellen; G. K. BURGESS und J. N. KELLBERY (Phys. Rev. **7**, 1916, 28) haben die Allotropie des Kupfers nicht bestätigt; s. a. E. JAENECKE, Zeitschr. f. phys. Ch., **90**, 1915, 313—339).

[4]) Siehe L. DUPARC, A. GROSSET, MARG. TIKANOWITSCH, S. PINA Y RUBIES, Mém. de la Soc. de Phys. et Hist. nat., Genf, **38**, 1916; Bull. soc. franç. de Min. **36**, 1913.

[5]) E. ISAAC und G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **55**, 1907, 63.

[6]) R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **5**, 1915, 293; Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 807.

[7]) A. KNOPF, Bull. U. S. Geol. Surv. **620**, 1915.

Das Einstoffsystem Kohlenstoff; Diamant und Graphit

Unzweifelhafte Synthesen des Diamanten, wenn auch in geringer Menge sehr kleiner Kriställchen, gelangen durch Abschrecken einer kohlenstoff- und etwas schwefelhaltigen Eisenschmelze (nach H. MOISSAN[1]). Die angeblichen Synthesen des Diamanten durch Kristallisation einer Lösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Olivin oder einem künstlichen Magnesiumsilikat (nach FRIEDLÄNDER und VON HASSLINGER) hat O. RUFF (s. u.) als unrichtig erwiesen; die nach diesen Verfahren hergestellten Produkte stellten sich vielmehr als Siliciumkarbid heraus, wie die Untersuchung der Präparate im ultravioletten Lichte oder in α-Radiumstrahlen zum Unterschied von wirklichem Diamant ergab. Ebenfalls unrichtig sind die Angaben von LA ROSA[2]) über die Bildung von Diamant an den Elektroden tönender Lichtbögen. Hohes Interesse verdienen aber vor allem die Versuche von O. RUFF[1]), Diamanten durch Abschrecken von Kohlenstoffdampf zu erhalten; der genannte Autor zog z. B. einen Lichtbogen mit 5000 Volt Zündspannung und $^1/_2$ Amp. Stromstärke in flüssiger Luft und erhielt in der Tat sehr kleine, aber wohlausgebildete Kriställchen von Diamant.

Die Synthese nach H. MOISSAN findet ihre Parallele in dem natürlichen Vorkommen des Diamanten im Meteoreisen des Cañon Diablo, Arizona[3]). Das Auftreten des seltenen Minerals in einigen olivin- und augitführenden Meteorsteinen (Nowo-Urei, Rußland; Carcote, Chile), sowie in den an Olivin-Serpentingesteinen reichen Eruptivbreccien Südafrikas (dem „blue ground") ist immer noch problematisch[4]). Wenn auch die magmatische Entstehung dieser Diamanten ziemlich allgemein angenommen wird, so hat man doch ihr eigentliches Muttergestein noch nicht sicher erkannt. Das nicht seltene Vorkommen von Spaltstücken, zu denen das Gegenstück fehlt, macht eine Entstehung in situ unwahrscheinlich. Schließlich hat das Vorkommen von mikroskopischen Diamanten im Chromit aus Peridotiten, so von Tulameen, Br. Columbien, ein erhebliches wissenschaftliches Interesse[5]). Eine kurze, alles Wesentliche bringende Zusammenfassung unserer Kenntnisse über die natürliche

---

[1]) H. MOISSAN, Compt. rend. **140**, 1905, 277; bestätigt durch O. RUFF, Zeitschr. f. anorg. Ch. **99**, 1917, 73. Die Annahme eines besonders hohen Innendrucks in der abgeschreckten Schmelze der Metalllösung bezweifelt RUFF. Druckversuche dieses Autoren verliefen ergebnislos.

[2]) LA ROSA, Ann. d. Phys. **30**, 369. Vergl. auch die Anschauungen von M. COMPISAROW, Chem. News **118**, 1919, 301.

[3]) Siehe dazu ST. MEUNIER, Compt. rend. **162**, 1916, 171.

[4]) Siehe O. STUTZER, Geol. Rundschau **6**, 1915, 24.

[5]) C. CAMSELL, Econom. Geol. **6**, 1911, 604.

und künstliche Entstehung des Diamanten, dem Stande der Literatur bis 1911 entsprechend, findet sich bei F. W. CLARKE[1]).

Wie die natürliche Entstehung des Diamanten, so ist auch diejenige des Graphits in sehr vielen Fällen noch fraglich; wiederum scheint aber eine gelegentliche unmittelbare Ausscheidung aus dem Magma zweifellos stattgefunden zu haben. Bei der Kristallisation von Metallschmelzen mit Kohlenstoffgehalt ist Graphit eine gewöhnlich beobachtete Ausscheidung, und ebenfalls bildet er sich bei der Abkühlung von Silikatschmelzen, in welche amorpher Kohlenstoff eingetragen wurde.

Die Beziehungen des graphitischen Kohlenstoffs zu dem amorphen machte V. KOHLSCHÜTTER[2]) zum Gegenstand wichtiger Untersuchungen, die ihn zu dem Ergebnis führten, daß es zahlreiche, fast kontinuierliche Übergänge zwischen graphitischen und anderen Kohlenarten gibt, die unter den Sammelbegriff des amorphen Kohlenstoffs fallen. Die kristalline Beschaffenheit des Graphits ist nur höchst unvollkommen beschrieben, denn selbst die so scharfkantig begrenzten Formen, wie sie H. MOISSAN aus der blauen Kaperde von Ceylon, aus geschmolzenem Eisen usw. angibt, brauchen durchaus nicht wirkliche Kristalle deshalb vorzustellen. Andererseits ist aus den Untersuchungen von P. P. EWALD und DEBYE-SCHERRER[3]) über das Röntgenogramm des Graphits zu entnehmen, daß zweifellos der Kohlenstoff im Graphit in einem kristallinen Gefüge angeordnet ist, desgleichen die amorphe Kohle ein sehr feinkörniges Graphitaggregat darstellt. Es gibt aber auch sehr zahlreiche Graphitvorkommnisse, die bei völlig amorphem Aussehen in ihrer Gesamtheit doch typischen Graphit darstellen, endlich z. B. wie SAUERS „Graphitoid" oder der Schungit, Substanzen, die dem Graphit ähnlicher sind, als der gewöhnlichen Kohle. „Retortengraphit" ist dagegen in Wirklichkeit nur eine Kohle, denn er liefert trotz seines graphitischen Aussehens keine Graphitsäure; demgegenüber hat Acetylenruß wieder graphitische Eigenschaften. Achesongraphit kann man in allen Formen zwischen dem Typus des Ceylongraphits und der amorphen Kohle herstellen. Graphit ist demnach eine spezifische Erscheinungsform des schwarzen Kohlenstoffs, welcher im Gegensatz zu der farblosen Modifikation des Diamanten steht.

Bei der Bildung des Graphits als Form des schwarzen Kohlenstoffs ist es wesentlich, wie die Umgebung des Reaktionsortes begrenzt ist, und bei welcher Temperatur die Bildungsreaktionen vor sich gehen. Eine flächenhafte Beschaffenheit des Reaktionsortes, also eine rein „topochemische" Wirkung bestimmt so die Art des Auftretens des Graphites ganz besonders, wie dies die natürlichen kontaktmetamorphen Vorkommnisse des Graphits in Schiefern, Gängen usw., also stets an einer großentwickelten Oberfläche des natürlichen Reaktionsraumes bestätigen. Die Annahme

[1]) F. W. CLARKE, Data of Geochem. 1911, 306 ff.; s. a. M. BAUER, Edelsteinkunde, Leipzig 1909, 296. Eine ausführliche Arbeit s. bei R. VETTER, Dissert. Berlin 1916; Ref. M. BAUER, Zentralbl. f. Min. **1917**, 139; s. a. E. BAUR, K. SICHLING und E. SCHENKER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 313; CH. A. PARSONS (Rev. génér. d. sc. pur. et appl. **29**, 1918, 327) führt die Diamantbildung im MOISSANschen Versuche auf die Anwesenheit von kohlenstoffhaltigen Gasen, nicht auf den Innendruck in der erstarrenden Metallschmelze zurück.

[2]) V. KOHLSCHÜTTER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **105**, 1919, 35—68.

Über das Wesen der LUZIschen Graphitprobe sowie über die Graphitsäure in ihrer Beziehung zu dem Graphit s. V. KOHLSCHÜTTER und P. HÄNNI, Zeitschrift f. anorg. Ch. **105**, 1919, 121.

[3]) DEBYE und SCHERRER, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 1917.

von E. Weinschenk, daß Metallkarbonyldämpfe aus der Tiefe bei der Bildung der gangförmigen Graphitlagerstätten die den Kohlenstoff liefernde Gasphase abgaben, wird dadurch auf das beste gestützt.

Über die Stabilitätsbedingungen von Diamant und Graphit ist eine ausgedehnte Literatur vorhanden, die jetzt zu einem ziemlichen Abschluß gelangt zu sein scheint. Wir wollen die hauptsächlichsten Versuche zur Lösung dieses theoretisch und praktisch so wichtigen Problems kurz anführen.

1. Verhalten von Graphit und Diamant beim Erhitzen. Graphit gibt beim Erhitzen niemals Diamant. Aber auch Diamant eingebettet in ein feuerfestes Material (Kohle, Thoriumoxyd oder dergl.) und vor Oxydation geschützt, behält bei der Erhitzung bis etwa 2500° seine physikalischen Eigenschaften, (Härte, spezifisches Gewicht, Lichtbrechung usw.) bei, abgesehen von einer oberflächlichen Schwärzung, die jedoch kein Graphit ist, sondern amorphe Kohle[1]). Erst im Lichtbogen, also oberhalb 3000°, hat H. Moissan[2]) aus Diamant Graphit dargestellt, was später mehrfach bestätigt wurde. Der direkte Weg der Erhitzung führt also zur Beurteilung der relativen Stabilität der Kohlenstoffmodifikationen nicht zum Ziele.

2. Mittelbare Gleichgewichtsbestimmung durch Gasdruckmessungen. Versuche von R. Schenk und W. Heller[3]) über diesen Gegenstand können nicht als völlig einwandsfrei bezeichnet werden[4]). Sie sind jedoch methodisch so wichtig, daß sie nachfolgend ausführlicher erläutert werden sollen.

Kohlendioxyd reagiert in unkehrbarem Sinne mit Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd: $C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO.$ (1)

Andererseits oxydiert sich Eisen in Gegenwart von Kohlendioxyd ebenfalls umkehrbar zu Eisenoxydul und Kohlenmonoxyd. $Fe + CO_2 \rightleftarrows FeO + CO.$ (2)

Werden die beiden Reaktionen gekoppelt, so daß Eisen und Kohlenstoff zusammen in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzt werden, so bilden sich aus den drei Komponenten vier Phasen (Fe, FeO, C und eine aus CO und CO_2 bestehende Gasphase). Bei gegebener Temperatur ist daher der Gasdruck entsprechend der Phasenregel festgelegt.

Nehmen wir an, daß Kohlenstoff, Eisen und Eisenoxyd auch in der Gasphase in unwägbarer Menge vorhanden sind, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für (1): $p_{CO}^2 = K_1 \cdot p_C \cdot p_{CO_2}$, für (2): $p_{CO} \cdot p_{FeO} = K_2 \cdot p_{Fe} \cdot p_{CO_2}$, worin p_{CO} usw. die Partialdrucke der reagierenden Körper darstellen.

Nun sind die sehr geringen Partialdrucke p_C, p_{Fe} und p_{FeO} konstant für gegebene Temperatur, solange die festen Phasen vorhanden sind, und wir können daher schreiben: $p_{CO}^2 = \zeta \cdot p_{CO_2}$ (3) und $p_{CO} = \eta \cdot p_{CO_2}$ (4), worin ζ und η konstante, nur mit der Temperatur veränderliche Zahlenfaktoren bedeuten.

Führt man die Untersuchung mit verschiedenen Kohlenstoffarten und zwar mit amorpher Kohle, Graphit und Diamant aus, so muß p_C und damit auch ζ von der benutzten Modifikation abhängig sein, derart, daß p_C bezw. ζ für die stabilste Modifikation am kleinsten ist. Die Größe η ist von der Kohlenstoffmodifikation dagegen unabhängig.

---

[1]) C. Doelter. Sitzgs.-Ber. d. Wien. Akad. **120**, I, 1911, 6. — Die angebliche Paramorphose des Graphits nach Diamant („Cliftonit") ist fraglich (Doelter, l. c. S. 6).

[2]) H. Moissan, Compt. rend. **117**, 1893, 423.

[3]) R. Schenk und W. Heller, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 1905, 2139.

[4]) Vergl. besonders V. Falcke, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1913, 743; Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 1914, 37; **22**, 1915, 121.

Die Partialdrucke p_{CO} und p_{CO_2} bei der Reaktionstemperatur lassen sich gesondert nur schwer bestimmen, ihre Summe P ist jedoch der direkten manometrischen Messung zugänglich. Aus (3) und (4) ergibt sich: $P = p_{CO} + p_{CO_2} = \zeta \frac{1+\eta}{\eta^2}$. Der Gesamtdruck P ist daher ebenfalls für die stabilste Modifikation am kleinsten. Es wurden in den Versuchsreihen gefunden:

	Druck in mm Hg-Säule		
Temperatur	für amorphe Kohle	für Diamant	für Graphit
500°	50	22	12
550°	150	89	37
600°	360	300	75
650°	750	570	140

Nach diesen Ergebnissen wäre der Graphit im untersuchten Temperaturgebiet oberhalb 500° stabiler als Diamant, während amorphe Kohle die instabilste Phase darstellt.

Bei dieser Ableitung sind jedoch zwei Voraussetzungen gemacht, gegen welche Einspruch erhoben werden muß[1]): erstens sind zwei der reagierenden Gebilde instabil, und es wird angenommen, daß sie bei der Reaktion selbst nicht in den stabilen Zustand übergehen. Angesichts der Trägheit des Kohlenstoffs dürfte diese Annahme wohl zulässig sein, besonders wo doch so große Unterschiede im Dampfdruck tatsächlich beobachtet wurden. Zweitens — und dieser Einwand wiegt schwerer als der vorhergehende — beruhen die Gleichungen auf der Voraussetzung, daß die drei Kohlenstoffarten den gleichen Dampf abgeben, was bei der Neigung des Kohlenstoffs zur Bildung isomerer Komplexe mit Recht in Frage gestellt werden kann. —

3. Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems. Beim Element Kohlenstoff sind die Voraussetzungen zur Anwendung des Wärmetheorems von W. Nernst (s. S. 81ff.) genügend gegeben, und zwar kann aus der Wärmetönung der Umwandlung Diamant ⟶ Graphit bei gewöhnlicher Temperatur als Differenz der Verbrennungswärmen und der Abhängigkeit der spezifischen Wärmen dieser beiden Körper von der Temperatur (genau gemessen bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes) berechnet werden, wie groß der Unterschied an freier Energie der beiden Modifikationen bei beliebiger Temperatur ist. Sobald dieser Unterschied gleich Null wird, besteht Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen.

Frühere Berechnungen einer Gleichgewichtstemperatur zwischen Graphit und Diamant von F. Weigert[2]) und F. Pollitzer (vergl. S. 82) fußten auf den von Berthelot und Petit (1889) gemessenen Verbrennungswärmen des Diamanten und Graphits, nach welchen die Verbrennungswärme von ein Grammatom, also 12 g Graphit, um 500 cal größer als diejenige des Diamanten wäre. Demnach fände bei der Umwandlung von Graphit in Diamant bei gewöhnlicher Temperatur eine Wärmeentwicklung von 500 cal statt. Das Vorzeichen dieser Wärmetönung ermöglichte alsdann das Bestehen einer Gleichgewichtstemperatur für Graphit und Diamant, unterhalb welcher der Diamant die stabile Phase wäre (vergl. S. 54f.). Weigert berechnete diese Gleichgewichtstemperatur zu 372°, Pollitzer zu 340°. Nun hat sich jedoch bei einer genauen Nachprüfung durch W. A. Roth und H. Wallasch[3]) herausgestellt, daß die Verbrennungswärme des Graphits von Berthelot erheblich zu hoch angegeben ist, während diejenige des Diamanten als richtig bestimmt erscheint (nach Anbringung einer Korrektur für die bei der Verbrennung benutzte Hilfssubstanz). Die Daten von Roth und Wallasch sind die folgenden:

[1]) Vgl. A. Smits, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 1905, 4027.
[2]) F. Weigert, in Abegg's Handb. d. anorg. Ch. Leipz. 1909, III, 2, 47.
[3]) W. A. Roth und H. Wallasch, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1913, 896.

Verbrennungswärme von 1 g zu CO_2: für Diamant 7869 cal
für Graphit 7854 „ im Mittel[1]).

Danach ist die Umwandlungswärme von Graphit ⟶ Diamant pro Grammaton = — 180 cal an Stelle des positiven Wertes nach BERTHELOT. Beim absoluten Nullpunkt ist dieser Wert nach POLLITZER (l c.) noch um 110 cal mehr negativ, also — 290 cal. Berechnet man hieraus die Umwandlungsaffinität von Graphit in Diamant, d. h. den Unterschied der freien Energie, so zeigt sich, daß diese Affinität beim absoluten Nullpunkt negativ ist und bei zunehmender Temperatur immer mehr negativ wird[2]) (Fig. 118).

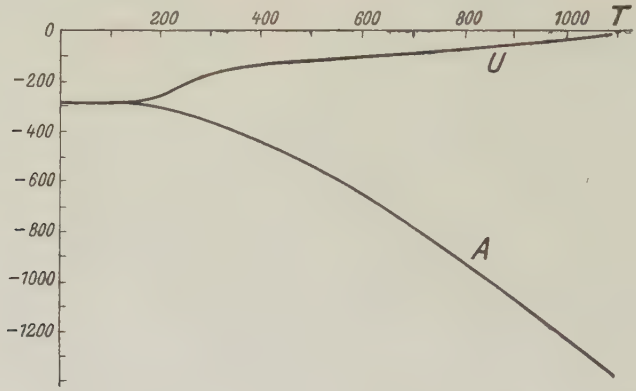


Fig. 118. Umwandlungswärme und Affinität für Graphit → Diamant.

Hieraus folgt also, daß der Graphit bei allen Temperaturen unter Atmosphärendruck stabil, der Diamant aber total instabil ist (Fig. 119). Was mit dem Ergebnis von SCHENK und HELLER und auch mit der direkten Umwandlung von Diamant in Graphit durch MOISSAN im Einklang ist.

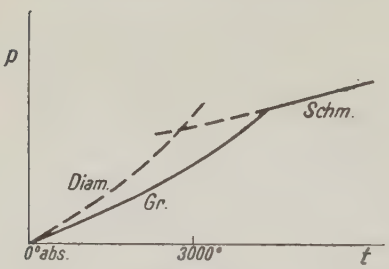


Fig. 119. Stabilitätsschema für Graphit und Diamant.

Der Einfluß eines hohen Drucks auf die bestimmenden Faktoren des NERNSTschen Wärmetheorems ist unbekannt, und es kann daher nicht angegeben werden, ob ein Stabilitätsfeld des Diamanten bei hohem Druck möglich ist oder nicht[3]).

Nach obigem müßte sich also bei gewöhnlicher Temperatur und bei bei Atmosphärendruck aller Diamant im Laufe der Zeit in Graphit umwandeln, was jedoch erst bei der Temperatur des elektrischen Licht-

[1]) Später fand W. A. ROTH (Chem.-Ztg. **38**, 1914, 697; Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 1915, 1), daß es noch eine zweite Graphitart mit der Verbrennungswärme 7832 bis 7837 cal pro g gibt. Der Unterschied dieser beiden Graphitarten hat mit der alten Unterscheidung von Graphit und Graphitoid nichts zu tun.

[2]) Vgl. H. E. BOEKE, Zentr.-Bl. f. Min. **1914**, 321, s. a. E. BAUR, K. SICHLING und E. SCHENKER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 313; sowie A. EPPLER, Zeitschr. d. Ver. f. Techn. u. Ind. Barmen, 1915, Nr. 5.

[3]) G. TAMMANN, Die Aggreg.-Zust., 1922, S. 180ff.

bogens (etwa 3000°) mit merklicher Geschwindigkeit geschieht. Für die Synthese des Diamanten läßt sich aus dem Gleichgewichtsschema keine Andeutung herleiten. Es kann nur auf gut Glück versucht werden, unter welchen Bedingungen der Diamant nach der OSTWALDschen Stufenregel (S. 52) als total instabile Phase entsteht. Diese Bedingungen scheinen bei den Synthesen aus abgeschrecktem Eisenschmelzfluß sowie bei dem RUFFschen Versuche erfüllt gewesen zu sein. Die Seltenheit des Diamanten als Naturprodukt im Vergleich zum Graphit ist alsdann erklärlich. Nach G. TAMMANN[1]) ist es nicht unmöglich, daß man noch einen Katalysator, d. h. Beschleuniger für die Diamantbildung findet, der seine Kristallisation auch bei Drucken außerhalb seines Zustandsfeldes befördert; so hat man auch für Eis V, das erst bei Drucken von über 3500 kg stabil sein muß, einen Katalysator im NH_4Cl gefunden, der die Bildung der genannten Kristallart bereits bei 2300 kg aus Eis I einleitet[2]).

b) Mineralische Zweistoffsysteme

Das binäre System SiO_2-Al_2O_3

Neben den Komponenten α-Korund und Siliciumdioxyd in ihren verchiedenen Modifikationen erscheint eine Verbindung Sillimanit $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ im System[3]). Die beiden anderen als Mineralien bekannten Formen dieses Aluminiumsilikats, Andalusit und Disthen, konnten trotz erheblicher Bemühung weder ohne fremde Zusätze noch mit Flußmitteln oder mit wässerigen Lösungen unter Druck dargestellt werden. Sowohl Andalusit wie Disthen gehen — wie schon WERNADSKY[4]) beobachtete — bei etwa 1300° in Sillimanit über, und bei 1100° findet noch Neubildung von Sillimanit aus einer Calciumvanadinatschmelze statt (nach SHEPHERD und RANKIN). In der Natur kommen Pseudomorphosen von Sillimanit nach Andalusit vor[5]).

Sillimanit schmilzt unzersetzt bei 1816 ± 10°[3]), das Eutektikum Sillimanit-Korund liegt jedoch sehr nahe beim Maximum der Schmelzkurve des Sillimanits.

---

[1]) G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **115**, 1921, 155—158; vgl. Die Aggr.-Zust. 1922, S. 180ff.

[2]) W. DENECKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **108**, 1919, 35.

[3]) E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, Amer. Journ. of Sc. [4] **28**, 1909, 301; Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 379.

[4]) W. WERNADSKY, Bull. soc. franç. de min. **12**, 1889, 447; **13**, 1890, 256.

[5]) Vgl. F. REINHOLD, TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1907, 247. Dagegen ist die von EISELE (N. Jahrb. f. Min. **1908**, I, 93; **1909**, II, 66) angegebene Verwandlung von Andalusit in Disthen durch nichts erwiesen (nach G. KLEMM, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **68**, 1915, Mon.-Ber. 86, mindestens unwahrscheinlich). In letzterer Arbeit wird gezeigt, daß beide Modifikationen der Verbindung $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ im fraglichen Falle gleichzeitig durch Kontaktmetamorphose gebildet sein müssen.

In Fig. 120 ist das Gleichgewichtsdiagramm wiedergegeben; die nachstehende Tabelle enthält die entsprechenden zahlenmäßigen Angaben.

Bezeichnung in Fig. 120	Zusammensetzung in Gew.-Proz. Al_2O_3	Zusammensetzung in Gew.-Proz. SiO_2	Art des Gleichgewichtes	Temperatur in °C	Beobachter
A	0	100	Schmelzpunkt von α-Christobalit	1710 ± 10	Ferguson und Merwin s. S. 166
B	etwa 10	90	Eutektikum von α-Christobalit und Sillimanit	etwa 1600	Shepherd und Rankin
C	62,85	37,15	Schmelzpunkt von Sillimanit	1816 ± 10[1])	Dieselben
D	etwa 64	36	Eutektikum von Sillimanit und Korund	etwa 1810	„
E	100	0	Schmelzpunkt von Korund	2050 ± 4	Kanolt[2])

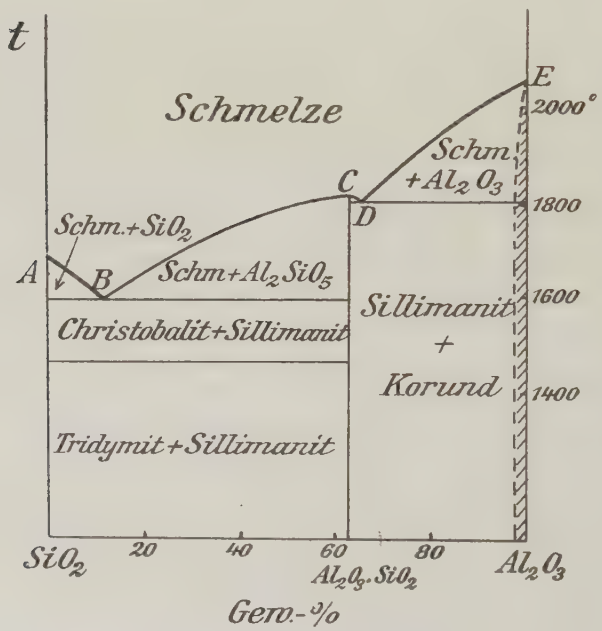


Fig. 120. System Al_2O_3-SiO_2 (Sillimanit-Diagramm).

[1]) Nach einer späteren Angabe von Shepherd und Rankin, Zeitschr. f. anorg. Ch. **71**, 1911, 22.

[2]) C. W. Kanolt (Bureau of Standards, Washington), Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1914, 15.

Sillimanit scheidet sich stets rein aus, dagegen nimmt Korund etwas Sillimanit in fester Lösung auf (in Fig. 120 zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt). Das Diagramm zeigt, daß Korund und Quarz nebeneinander nicht in einem Gestein auftreten können, wenn Gleichgewicht vorliegen soll. Die beiden Oxyde müssen sich sonst zu Sillimanit verbinden.

Die optischen Daten sind nach F. E. WRIGHT die folgenden:

Verbindung	Kristallform	Habitus	Spaltbarkeit	Lichtbrechung α	Lichtbrechung β	Lichtbrechung γ	Doppelbrechung γ—α	2 V	Opt. Char.	Opt. Orientierung
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Sillimanit)	rhombisch	faserig und leistenförmig	(100) ‖ Faserung	1,638	1,642	1,653	0,014	45°	pos.	A.—E. ⊥ Spaltfl., γ in der Faserung
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Glas)	—	—	—	n = 1,530			—	—	—	—

Die Brechungsindices des künstlichen Sillimanits sind merklich niedriger als diejenigen für das Mineral ($\alpha = 1{,}659$; $\gamma = 1{,}680$)[1]) angegebenen.

Durch den Abbrand von mit Kieselsäure versetztem Eisenthermit (Eisenoxyd mit feinstem Aluminiumpulver vermischt) erhielt W. EITEL[2]) relativ große (bis 0,2 × 3 mm) und scharf begrenzte Säulen eines etwas eisenhaltigen Sillimanits mit deutlichem Pleochroismus, dessen optische Eigenschaften ebenfalls den natürlichen Sillimaniten nicht entsprechen.

Das binäre System SiO_2—Fe_2O_3 ist experimentell so gut wie noch gar nicht in Angriff genommen worden. Es ist in ihm aber zweifellos die Verbindung $Fe_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ von besonderer mineralogischer Bedeutung, tritt diese doch im Aegirin, Riebeckit und Babingtonit als Bestandteil in Erscheinung.

Das binäre System SiO_2—FeO enthält die Kristallarten $2\,FeO \cdot SiO_2$ als Fayalit, und $FeO \cdot SiO_2$ als Grünerit. Die Synthese des Fayalits durch Zusammenschmelzen von Eisenchlorür und Kieselsäure in reduzierender Atmosphäre gelang A. GORGEU[3]). Der von C. DOELTER[4]) angegebene Schmelzpunkt von ca. 1065° ist unsicher.

Optische Eigenschaften (nach PENFIELD und FORBES[5])): $\gamma = 1{,}8736$; $\beta = 1{,}8642$; $\alpha = 1{,}8236$; $\gamma - \alpha = 0{,}050$. Härte 6—7, Dichte 4,318.

[1]) DANA, Syst. of Min. 1909, 498 (nach einer Bestimmung von A. LACROIX, 1888).

[2]) W. EITEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **88**, 1914, 173. Über die Bildung von Sillimanit in Porzellanen, aus Kaolin s. A. KLEIN, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **6**, 1916, 653.

[3]) A. GORGEU, Compt. rend. **98**, 1884, 920; Bull. soc. franç. de min. **7**, 1884, 61.

[4]) C. DOELTER, TSCHERM. Min. Mitt. **22**, 1903, 303.

[5]) S. L. PENFIELD und E. H. FORBES, Zeitschr. f. Kristall. **26**, 1896, 143.

Das künstliche Metasilikat $FeO \cdot SiO_2$ schmilzt nach G. STEIN[1]) bei 1500° (bestimmt durch thermische Methoden).

Die vollständige Untersuchung der Schmelzgleichgewichte im System $FeO—SiO_2$ und überhaupt in FeO-haltigen Silikatsystemen ist bis jetzt noch nicht gelungen, einmal wegen der geringen Beständigkeit der Ferrosilikate bei höheren Temperaturen (unter Zerfall durch Oxydation), und dann vor allem wegen der Angreifbarkeit von Platintiegeln und -Thermoelementen durch die Ferroverbindungen.

Der Fayalit ist als Mischkristallkomponente in der Olivingruppe bekannt; man beobachtet ihn auch besonders häufig in Schlacken. Von Interesse sind die Zonarstrukturen, welche man des öfteren an den künstlichen Kristallen beobachtet, und welche H. MICHEL[2]) auf eine randliche Oxydation zurückführt.

Das Silikat $FeO \cdot SiO_2$ (Grünerit) gehört der Amphibolgruppe an; über einen Klinohypersthen s. J. A. ALLAN[3]), doch führt H. S. WASHINGTON[4]) diesen Typus auf gewöhnlichen Pyroxen zurück.

Das binäre System $SiO_2—MgO$

In der Natur sind außer dem Orthosilikat $2\,MgO \cdot SiO_2$ als Forsterit mehrere Mineralien von der Zusammensetzung $MgO \cdot SiO_2$ bekannt, und zwar:

1. der gewöhnliche rhombische Enstatit;
2. die nur in Meteoriten rein beobachtete monokline Pyroxenform Klinoenstatit;
3. der rhombische Amphibol Kupfferit, ein eisenarmer Anthophyllit.

Die Erklärung dafür, daß als Mineral vorwiegend der Enstatit bekannt ist, der aber nach der experimentellen Untersuchung instabil ist in bezug auf den in der Natur so seltenen Klinoenstatit, ist noch nicht gelungen. Allerdings ist die Verschiedenheit von Enstatit und Klinoenstatit öfters in Frage gestellt worden (vgl. unten).

Die von ALLEN, WRIGHT und CLEMENT[5]) durchgeführte Gleichgewichtsuntersuchung ergab, daß das $MgO \cdot SiO_2$ in der Tat in vier verschiedenen kristallisierten Modifikationen vorkommen kann, von welchen jedoch drei monotrop sind. Es sind dies die folgenden:

1. das bei allen Temperaturen stabile monokline $MgO \cdot SiO_2$, dem Klinoenstatit entsprechend;
2. α'-$MgO \cdot SiO_2$, künstlicher Enstatit;

[1]) G. STEIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **55**, 1907, 159; s. a. St. KALLENBERG, ebendort **88**, 1914, 363.

[2]) H. MICHEL, TSCHERM. Min. Mitt. **32**, 1914, H. 6.

[3]) J. A. ALLAN, Canad. Geol. Surv. Mem. **55**, 1914, 169.

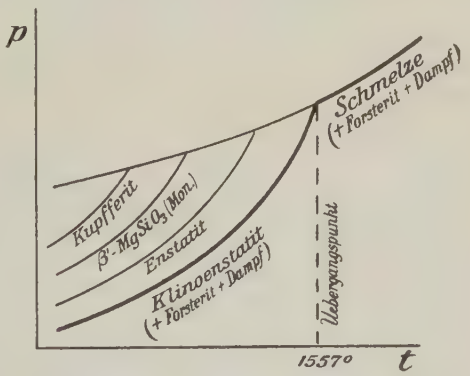
[4]) H. S. WASHINGTON, Amer. Journ. of Sc. [4] **48**, 1916, 323.

[5]) E. T. ALLEN, F. E. WRIGHT und J. K. CLEMENT, Amer. Journ. of Sc. [4] **22**, 1906, 385. Von ALLEN, WHITE, WRIGHT und LARSEN wurde in der Arbeit Amer. Journ. of Sc. [4] **27**, 1909, 15 noch eine rhombische α-Modifikation des Klinoenstatits unterschieden, welche in diesen enantiotrop bei 1365° übergehe. Diese Angaben sind von O. ANDERSEN und N. L. BOWEN (s. u.) als unzutreffend erwiesen worden; es handelt sich bei dem angeblichen α-$MgO \cdot SiO_2$ bereits um Forsterit.

3. β'-$MgO \cdot SiO_2$, eine monokline Hornblendeart, als Mineral völlig unbekannt;

4. γ'-$MgO \cdot SiO_2$, rhombisch, künstlicher Kupfferit.

Man kann die Beziehung der stabilen und monotropen Phasen durch ein schematisches Drucktemperaturdiagramm entsprechend Fig. 16 und 17 auf S. 53 übersichtlich zum Ausdruck bringen (Fig. 121). Die relative Stabilität der monotropen Phasen, wie sie aus den Umwandlungserscheinungen abgeleitet wurde, ist in Fig. 121 berücksichtigt, so daß demnach Enstatit die am wenigsten instabile, Kupfferit die instabilste Modifikation darstellt. Schärfer läßt sich diese Beziehung noch thermodynamisch ausdrücken: Kupfferit besitzt bei bestimmter Temperatur das höchste Potential und deshalb die maximale freie Energie, Klinoenstatit die minimale. Das Diagramm kompliziert sich durch die Inkongruenz der Verbindung $MgO \cdot SiO_2$, so daß streng genommen Dampfdruckkurven für den Fall einer inkongruenten Verbindung angegeben werden müssen (vergl. S. 95).



Eig. 121. Tetramorphie des Magnesiummetasilikates (mit Berücksichtigung der inkongruenten Schmelzung).

Vielleicht liegt im System $MgO \cdot SiO_2$ ein Fall analog der Fig. 23 auf S. 67 vor, wie dies bereits R. Marc[1]) vermutet hat.

Streng genommen kann das oben wiedergegebene p-t-Diagramm für das Einstoffsystem nicht richtig sein; denn da, wie wir noch im Einzelnen sehen werden, der Klinoenstatit eine inkongruent schmelzende Verbindung in einem Zweistoffsystem ist, so treten genau genommen die Erscheinungen bei einer inkongruent schmelzenden Verbindung im p-t-x-Diagramm (vgl. Absch. C, Kap. II) in den Vordergrund, und man dürfte eigentlich nur die Dampfdruckkurven der Gleichgewichte der inkongruenten Verbindung im Zusammenhang mit ihrem festen Zerfallsprodukt, in diesem Fall dem Forsterit wiedergeben; an Stelle der sehr viel komplizierteren Verhältnisse in dem wirklichen noch nicht erforschten p-t-x-Diagramme aber dürfen wir in allererster Annäherung eine derartige Darstellung wie Fig. 121 vorwegnehmen.

Die Synthese des Forsterits gelingt unschwer durch Zusammenschmelzen von MgO und SiO_2 bei hoher Temperatur, mit oder ohne Anwendung eines Flußmittels (ältere Angaben von Ebelmen, Lechartier, Hautefeuille).

Künstlicher Klinoenstatit bildet sich in ziemlich guten Kristallen in geschmolzenem Magnesiumchlorid, das von trockenem Salzsäuregas

[1]) R. Marc, Vorles. ü. d. chem. Gleichgew.-Lehre, Jena 1911, S. 46f.

durchströmt wird, bei etwa 1000° aus den drei instabilen Modifikationen, sehr flächenreich, a : b : c = 1,03 : 1 : 0,60, $\beta = 87° 26'$.

Die Entstehung der instabilen Modifikationen hängt von der Art der Abkühlung oder der Erhitzung, von den benutzten Flußmitteln und von der Vorgeschichte der Substanz (Höhe der erreichten Temperatur) ab: Enstatit entsteht aus $MgO \cdot SiO_2$-Glas bei 1000—1100°, oder aus Schmelzen mit Albit, Natrium- oder Kaliumsilikat. Die monokline Hornblende β'-$MgO \cdot SiO_2$ bildet sich in kleiner Menge neben dem stabilen Klinoenstatit bei schneller Abkühlung der Schmelze, weiterhin aus Kupfferit bei 375—475° mit Wasser in einer Stahlbombe erhitzt.

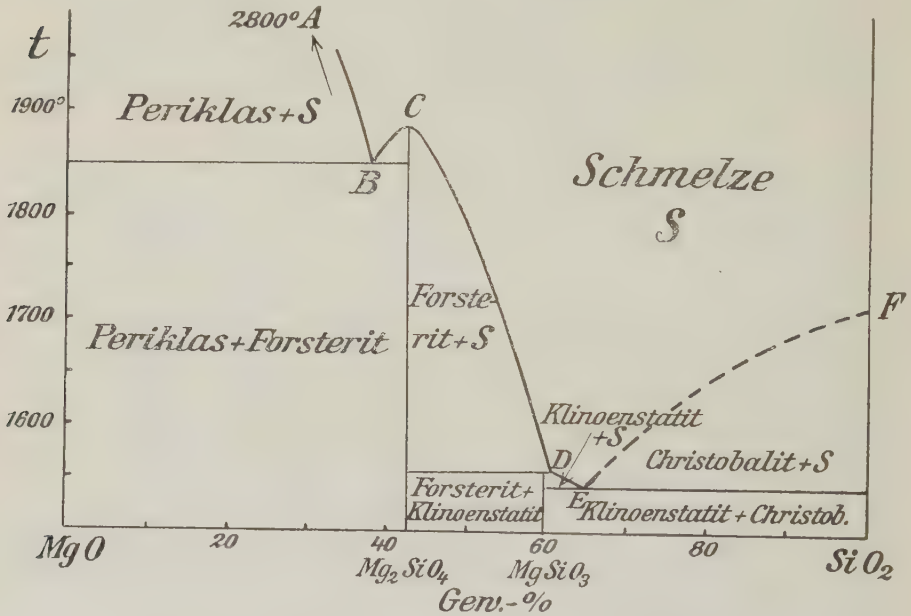


Fig. 122. System SiO_2-MgO (nach ANDERSEN und BOWEN).

Kupfferit entsteht bei schneller Abkühlung des hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzten Silikats. Der Beweis, daß die drei genannten Modifikationen instabil sind in bezug auf den Klinoenstatit, wurde dadurch erbracht, daß

1. die Umwandlung von Klinoenstatit in diese drei Formen niemals beobachtet wurde;

2. die beiden Magnesia-Amphibole über ca. 1150°, der Enstatit über ca. 1260° unter Wärmeentwicklung in den Klinoenstatit übergehen;

3. mit Flußmitteln bei ca. 800° die drei Formen sich in Klinoenstatit umwandeln.

Die Größe der Wärmeentwicklung bei der monotropen Umwandlung führte zu der in Fig. 121 angegebenenStabilitätsanordnung.

Verbindung	Kristallform	Habitus	Spaltbarkeit	Dichte bei 25°	Lichtbrechung α	Lichtbrechung β	Lichtbrechung γ	Doppelbrechung γ—α	W. der opt. A.	Opt. Char.	Opt. Orientierung
$MgO \cdot SiO_2$ als Klinoenstatit	monoklin	Flächenreiche Kristalle aus $MgCl_2$-Schmelze, polysynthetisch n. (100) verzwillingte Aggregate	nach (110) $\measuredangle(110):(1\bar{1}0) = 88°\,8'$	3,192	1,651	1,653	1,660	0,009	2 V = 53,5°, 2 E = 96°	pos.	A. E. ⊥ (010), c: γ = 21,8°
α′-MgO · SiO_2 (Enstatit)	rhombisch	faserige Aggregate	nach (110) Spaltwinkel ca. 90°	3,175	1,640	1,646	1,652	ca. 0,01	2 E = 44° bis 70°	pos.	c = γ
β′-MgO · SiO_2	monoklin	feine Kriställchen mit Zwillingslamellen	—	—	—	1,585	—	wie bei Kupfferit, schwach	—	—	Auslöschungsschiefe bis 11°
γ′-MgO · SiO_2 (Kupfferit)	rhombisch	faserige Aggregate	Spaltwinkel ca. 120°	2,857	1,578	1,585	1,591	0,013	groß	wahrscheinlich pos.	A.—E. ∥ der Faserung
2 MgO · SiO_2 (Forsterit)	rhombisch	Formen (010) (021) (110) u. a.	deutlich nach (010) und (001)	3,216	1,635	1,651	1,670	0,035	2 V = 85° 16′	pos.	c = β a = γ b = α A. E. (001)

O. Andersen und N. L. Bowen[1]) haben das Kristallisationsdiagramm (Fig. 122) des Systems MgO—SiO_2 mit Hilfe von Abschreckungsversuchen ausgearbeitet. Als Kristallisationsprodukte treten nur Forsterit (2 MgO · SiO_2, kongruent bei ca. 1890° schmelzend), Klinoenstatit und Christobalit auf.

Klinoenstatit schmilzt nach der Zersetzung bei 1557° erst bei 1577° vollständig, und entsprechend kristallisiert eine Schmelze von der Zusammensetzung MgO · SiO_2 zuerst teilweise zu Forsterit. Die Umsetzung von Forsterit mit der Schmelze D bei 1557° findet im allgemeinen nur unvollständig statt, und das resultierende Gemisch von

[1]) O. Andersen und N. L. Bowen, Zeitschr. f. anorg. Ch. 87, 1914, 283.

Punkte im Diagramm Fig. 122	Feste Phasen	Flüssige Phasen (Gewichtsprozente)	Temperatur
A	Periklas MgO	MgO 100%	2800° (nach C. W. KANOLT)
B	Periklas + Forsterit $2MgO \cdot SiO_2$	$< 14\%$ MgO / $> 86\%$ $2MgO \cdot SiO_2$	$1850 \pm 20°$
C	Forsterit	100% $2MgO \cdot SiO_2$	$1890 \pm 20°$
D	Forsterit + Klinoenstatit	97,5% $MgO \cdot SiO_2$ / 2,5% SiO_2	$1557 \pm 2°$
E	Klinoenstatit + Christobalit	87,5% $MgO \cdot SiO_2$ / 12,5% SiO_2	$1543 \pm 2°$
F	Christobalit	100% SiO_2	$1710 \pm 10°$

Forsterit, Klinoenstatit und Christobalit bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt lange unverändert.

Der im ganzen Gebiete zwischen C und D primär ausgeschiedene Forsterit muß sich bei 1557° teilweise oder ganz in Klinoenstatit umsetzen. Auch in Gesteinen ist der Olivin nicht selten umrandet von Enstatit; im Magma scheinen somit ähnliche Verhältnisse vorzuliegen, wie in dem System SiO_2-MgO.

Schon S. 186 wurde erwähnt, daß das genaue Studium des Magnesiummetasilikats die natürlichen Bildungsverhältnisse dieser Verbindung namentlich in bezug auf Enstatit und Klinoenstatit noch nicht befriedigend erklärt hat. Es ist wohl auch denkbar, daß der Enstatit eine bei niedriger Temperatur gebildete stabile Modifikation ist[1]). Der bei hohen Temperaturen stabile Klinoenstatit[2]) wurde nicht als tellurisches Mineral, sondern als Bestandteil von Steinmeteoriten allein sicher beobachtet, und zwar dort in gesetzmäßiger Verwachsung mit Enstatit. Ähnliche Verwachsungen von Klinoenstatit und Enstatit (wie auch solche der beiden Amphibole $MgO \cdot SiO_2$) nimmt man ebenfalls bei den synthetischen Bildungen wahr. Derartige hartnäckige Ungleichgewichte (manchmal als „falsche Gleichgewichte" bezeichnet) verschleiern die wirklichen Bildungsverhältnisse außerordentlich. Mit Rücksicht auf die geringfügigen physikalischen Unterschiede zwischen Enstatit und Klinoenstatit hat man in Analogie zu ähnlichen Polysymmetrieerscheinungen bei Orthoklas und Mikroklin (s. weiter unten) die Ansicht begründet, daß der Enstatit nur eine submikroskopisch feine Verwachsung von Klinoenstatitlamellen darstelle, während die gröbere Ausbildung der monoklinen Individuen auf einer schnellen Abkühlung, so besonders bei den Meteoriten, beruhen soll[3]). Demgegenüber beobachtete N. L. BOWEN[4]), daß der Klinoenstatit gerade bei einer langsamen Abkühlung der Schmelze grob verzwillingt erscheint, bei sehr schneller Abkühlung dagegen sehr fein lamelliert. Die Frage muß einstweilen noch offen bleiben. Allerdings scheint die Mischkristallbildung mit Diopsid (s. unten) einen positiven Unterschied zwischen Enstatit und Klinoenstatit darzubieten.

[1]) Briefliche Mitteilung von N. L. BOWEN an H. E. BOEKE, 1915.

[2]) Der Name Klinoenstatit rührt von W. WAHL, TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1907, 121, her.

[3]) H. MICHEL, Ann. d. Naturhistor. Hofmus. Wien **27**, 1913, 93; Zentralbl. f. Min. **1913**, 161. Dort auch die frühere Literatur (insbesondere F. ZAMBONINI); vgl. auch C. DOELTER, Sitzgsber. d. Akad. d. Wien. Wiss. **122**, Abt. I, 1913, 5; TSCHERM. Min. Mitt. **32**, 1913, 129.

[4]) N. L. BOWEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **90**, 1914, 54.

Das binäre System SiO_2-CaO

Das System SiO_2-CaO wurde von A. L. DAY[1]) c. s. sowie von E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN[2]) untersucht. Aus den Schmelzen kristallisieren bei zunehmendem Gehalt an Calciumoxyd: α-Christobalit, an dessen Stelle bei etwas über 30% CaO α-Tridymit tritt (vgl. S. 165), Pseudowollastonit, als die oberhalb 1200° stabile α-Form von $CaO \cdot SiO_2$, α-Calciumorthosilikat, $2\,CaO \cdot SiO_2$, das Silikat $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$ als in-

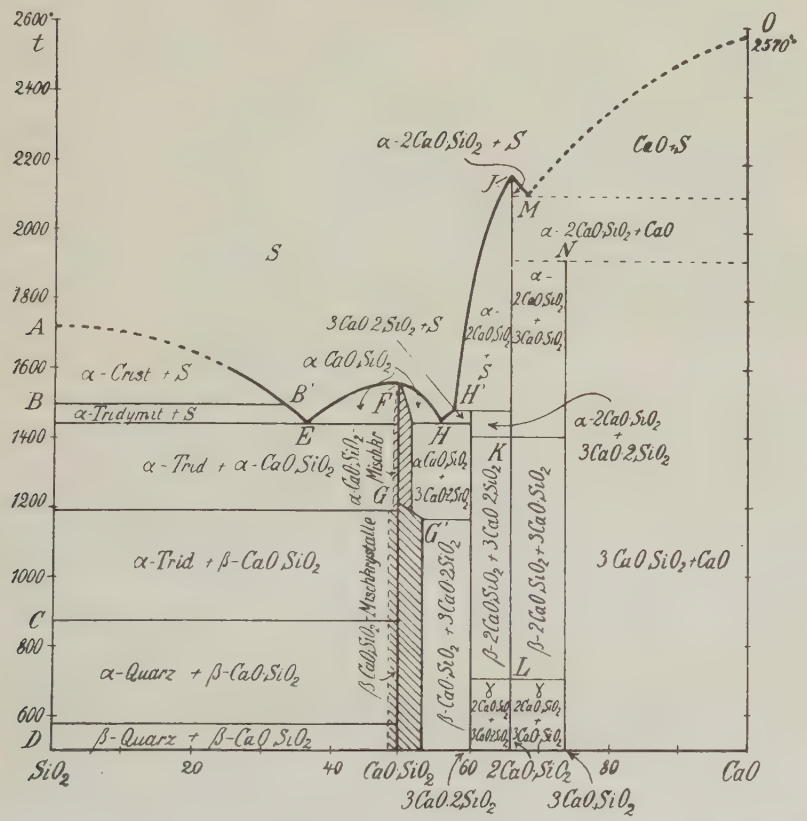


Fig. 123. System SiO_2-CaO (nach SHEPHERD und RANKIN, revidiert von FERGUSON und MERWIN).

kongruent schmelzende Verbindung, endlich das Calciumoxyd CaO. Bei der weiteren Abkühlung erfährt das Siliciumdioxyd die schon früher aus-

[1]) A. L. DAY, E. T. ALLEN, E. S. SHEPHERD, W. P. WHITE und F. E. WRIGHT, TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1907, 169.

[2]) E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **71**, 1911, 25, sowie die vollständigere Arbeit ebendort **92**, 1915, 217; s. a. J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, Amer. Journ. of Sc. [4] **48**, 1919, 81. Besonders auch ebendort S. 165 über die Mischkristallbildung von $CaO \cdot SiO_2$ mit CaO und SiO_2.

Verbindung	Kristallform	Habitus	Spaltbarkeit	Dichte bei 25°	Lichtbrechung für Na-Licht α	β	γ	Doppelbrechung γ—α	Opt. Achsenwinkel	Opt. Char.	Opt. Orientierung
α-$CaO \cdot SiO_2$ (Pseudowollastonit)	pseudohexagonal, wahrscheinlich monoklin	Körner, ohne Flächenbegrenzung Zwillingslamellen ∥ (001)	(001)	2,912	1,610	1,611	1,654	0,041	2 V 7,5°[1]) fast einachsig	pos.	a : α ca. 2°
β-$CaO \cdot SiO_2$ (Wollastonit)	monoklin	leistenförmig	gut ∥ den Leisten und Fasern	2,915	1,616	1,629	1,631	0,015	2 E ca. 70° 2 V 38,8°[1]) ρ > υ	neg.	Auslöschung ∥ Leisten A. E. ⊥ Leisten
$CaO \cdot SiO_2$—Glas	amorph	—	—	2,903	—	—	—	—	—	—	—
$3CaO \cdot 2SiO_2$	wahrscheinlich rhombisch	verrundete Körner	keine deutl. Spaltbarkeit	—	1,641	—	1,650	ca. 0,01	groß	pos.	—
α-$2CaO \cdot SiO_2$	monoklin oder triklin	prismatisch, stark verzwillingt	∥ Prismenachse	3,27	1,715	1,720	1,737	0,023	groß	pos.	c : α maximal 18°, A. E. ungefähr ∥ Prismenachse
β-$2CaO \cdot SiO_2$	rhombisch	prismatisch	∥ Prismenachse	3,28	1,717	—	1,735	mittelgroß	groß	pos.	α ∥ Prismenachse
γ-$2CaO \cdot SiO_2$	monoklin	prismatisch	∥ Prismenachse	2,97	1,642	1,645	1,654	0,015	2 V ca. 60°	neg.	Auslöschung fast ∥ den Spaltrissen, A. E. ⊥ c-Achse
β′-$2CaO \cdot SiO_2$	—	kleine Körner	fehlt	—	—	1,715	—	s. schwach	fast 0°	pos.	—
$3CaO \cdot SiO_2$	—	kleine Körner	fehlt		—	1,715	—	< 0,005	sehr klein	neg.	—
CaO	regulär	verrundete Körner	(100)	3,316	n = 1,83			—	—	—	—

[1]) F. E. Wright, Amer. Journ. of Sc. [4] **27**, 1909, 38.

führlich besprochenen Umwandlungen; α-$CaO \cdot SiO_2$, Pseudowollastonit, geht bei 1200° in β-$CaO \cdot SiO_2$, Wollastonit, über; $2\,CaO \cdot SiO_2$ wandelt sich zweimal reversibel um, und zwar

$$\alpha\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows \beta\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2 \text{ bei } 1420^0 \pm 2^0 \text{ und}$$
$$\beta\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows \gamma\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2 \text{ bei } 675^0.$$

Schließlich bildet sich im festen Zustande aus einem Gemenge von $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO bei etwa $1900^0 + 20^0$ eine Verbindung Tricalciumsilikat, $3\,CaO \cdot SiO_2$, die umgekehrt beim Erhitzen vor dem Erreichen des Schmelzpunktes in $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO zerfällt (vgl. S. 115). Außerdem fanden SHEPHERD und RANKIN die inkongruent schmelzende Verbindung $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$, die sich in $2\,CaO \cdot SiO_2$ und eine Schmelzlösung bei $1475^0 \pm 5^0$ spaltet und als primäre Phase der Verfestigung nur zwischen 54,5 und 55,5% CaO-Gehalt in der Schmelze auftritt.

Bei allen diesen Angaben ist genaue Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt, was teilweise nur sehr langsam oder unter Zuhilfenahme von Flußmitteln erreicht werden kann. Eine instabile, wahrscheinlich monotrope Verbindung α'-$2\,CaO \cdot SiO_2$ tritt nur gelegentlich beim Abschrecken älterer Proben von etwa 1425° auf.

Fig. 123 stellt die (neuerdings revidierten) Gleichgewichte des Systems dar, während in der nachstehenden Tabelle die numerischen Angaben verzeichnet sind. Das in dem Diagramm an den Schmelzkurven FE und FH entlang ausgeschiedene Calciummetasilikat zeigte optische Eigenschaften, die etwas von denen des reinen Pseudowollastonits abweichen. Es entspricht dem eine geringe Mischkristallbildung des α-$CaO \cdot SiO_2$ mit CaO und SiO_2, welche je zu 2% aufgenommen werden. CaO erniedrigt die Umwandlungstemperatur des Calciummetasilikates auf 1170°, SiO_2 erhöht dieselbe auf 1210°.

E. T. ALLEN, W. P. WHITE und F. E. WRIGHT[1]) haben vordem die Umwandlung Wollastonit (monoklin) → Pseudowollastonit (pseudohexagonal) genau untersucht. Die Reaktion gelingt bei der Abkühlung weder durch langsame Verringerung der Temperatur, noch durch Impfen mit Wollastonit, wohl aber in einer Schmelze von Calciumvanadinat. Dagegen geht der Wollastonit beim Erhitzen über 1190° in Pseudowollastonit leicht über; es ist daher unschwer der Pseudowollastonit nach der Darstellung aus der Schmelze oder aus erhitztem Wollastonit bei gewöhnlicher Temperatur zu untersuchen.

Wollastonit kommt nicht eigentlich als gesteinbildendes Mineral der Eruptivgesteinsreihe in Betracht, er ist vielmehr ein typisches Kontaktmineral[1]). Pseudowollastonit ist als natürliches Mineral bislang noch nicht beobachtet worden, ebensowenig die Paramorphose von Wollastonit nach Pseudowollastonit; er wurde jedoch 1882 von L. BOURGEOIS[2])

[1]) Vorkommnisse wie dasjenige im Eläolithsyenit von Alnö sind wohl auf Einschmelzung von Kalkstein im Magma zurückzuführen, also auf ein Kontaktphänomen.

[2]) L. BOURGEOIS, Bull. soc. franç. de min. **5**, 1882, 13.

Bezeichnung in Fig. 123	Zusammensetzung in Gew.-Proz. CaO	SiO_2	Art des Gleichgewichts	Temperatur	Beobachter
A	0	100	Schmelzpunkt von α-Christobalit	1710° ± 10°	Vgl. S. 166
B	0	100	Umwandlung α-Christobalit ⟶ α-Tridymit	1470°	Vgl. FENNER, S. 165
C	0	100	Umwandlung α-Tridymit ⟶ α-Quarz	870°	FENNER, a. a. O.
D	0	100	Umwandlung von α-Quarz ⟶ β-Quarz	575°	FENNER, a. a. O., und LE CHATELIER, S. 166
E	37	63	Eutektikum von α-Tridymit und Pseudowollastonit	1436°	RANKIN
F	48,2	51,8	Schmelzpunkt von Pseudowollastonit	1540°	DAY c. s.
G	48,2	51,8	Umwandlung von Pseudowollastonit in Wollastonit	1200°	RANKIN
H	54	46	Eutektikum von Pseudowollastonit und $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$	1455°	RANKIN
H′	58,2	41,8	Inkongruenter Schmelzpunkt von $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \rightleftarrows 2\,CaO \cdot SiO_2$ + Schmelze	1475°	RANKIN
I	65	35	Schmelzpunkt von α-$2\,CaO \cdot SiO_2$	2130°	RANKIN
K	65	35	Umwandlung von α-$2\,CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows$ β-Form	1420°	RANKIN
L	65	35	Umwandlung von β-$2\,CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows$ γ-Form	675°	RANKIN
M	67,5	32,5	Eutektikum von α-$2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO	2065°	RANKIN
N	73,6	26,4	Bildung von $3\,CaO \cdot SiO_2$ aus $2\,CaO \cdot SiO_2$ und CaO	ca. 1900°	SHEPHERD und RANKIN
O	100	0	Schmelzpunkt von CaO	2572° + 3°	KANOLT[1])

künstlich dargestellt und von J. H. L. VOGT und C. DOELTER in technischen Schlacken oft angetroffen.

Die Temperatur von 1200° für das Gleichgewicht zwischen Wollastonit und Pseudowollastonit kann für das geologische Thermometer nur bei ganz reinem $CaO \cdot SiO_2$ in Frage kommen, weil es sich herausgestellt hat, daß durch die isomorphe Vertretung von Ca durch wenig Mg eine wesentliche Erhöhung des Umwandlungspunktes eintritt (vergl. S. 70).

[1]) C. W. KANOLT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **85**, 1914, 14, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **3**, 1913, 315.

Wollastonit nimmt bis zu 3% SiO_2 in fester Lösung auf, Pseudowollastonit aber nur weniger als 2%, ein Umstand, der in Fig. 123 deutlich in die Erscheinung tritt (vgl. J. B. Ferguson und H. E. Merwin, a. a. O.).

Calciumorthosilikat $2CaO \cdot SiO_2$ und das Tricalciumsilikat $3CaO \cdot SiO_2$ treten im Portlandzementklinker auf. Sie kommen also unmittelbar mineralogisch und petrologisch kaum in Betracht. Dadurch, daß das Orthosilikat schon durch Wasser in der Kälte zerlegt wird, ist sein Vorkommen als gesteinsbildendes Mineral naturgemäß an sich unwahrscheinlich.

Um so interessanter ist die kürzliche Angabe von N. L. Bowen[1]), daß freies β-Ca_2SiO_4 doch als Mineral vorkommt; F. Paul[2]) beschrieb in Nephelin-Eudialyt-Basalt aus tasmanischem Fundort ein Mineral, das genau auf β-$2CaO \cdot SiO_2$ stimmt, und also als reiner Kalkolivin gelten darf.

Die Umwandlung von β-$2CaO \cdot SiO_2$ in die γ-Modifikation wird von einer so starken Zunahme des Volumens (um etwa 10%) begleitet, daß die ganze Masse in feinen Staub zersprengt wird. Diese Erscheinung, welche man auch häufig beim Brennen von Portlandzement beobachtet, ist unter dem Namen „Zerstäubung" oder „Zerrieselung" wohl bekannt.

Das binäre System SiO_2-K_2O ist noch nicht systematisch erforscht. Auf hydrothermalem Wege haben G. W. Morey[3]) und P. Niggli[4]) das Kaliumsilikat $K_2Si_2O_5$ dargestellt, und C. N. Fenner[5]) hat es beschrieben: tafelförmige Kristalle mit guter Spaltbarkeit nach der Basis sowie $\parallel \gamma$; β ca. 1,500; wahrscheinlich rhombisch, optisch zweiachsig, negativ mit ziemlich großem Achsenwinkel.

Schmelzpunkt von $K_2Si_2O_5$ nach Niggli: $1015^0 \pm 10^0$.

Schmelzen der Zusammensetzung K_2SiO_3 erstarren glasig.

Das binäre System SiO_2-Na_2O wurde zuerst von R. Wallace[6]) nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten untersucht: es enthält die Kristallarten $Na_2O \cdot SiO_2$ und $Na_2O \cdot 2SiO_2$. Die erstere wurde von F. M. Jaeger[7]) näher beschrieben; sie zeigt in ihren Schmelzen eine starke Neigung zur Unterkühlung. Der Schmelzpunkt ist 1088^0. $\gamma = 1{,}527$; $\alpha = 1{,}518$; Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ ca. 0,01. Wahrscheinlich einachsig positiv.

Das Orthosilikat $2Na_2O \cdot SiO_2$ erhielt P. Niggli in Schmelzen des Systems Na_2O-SiO_2-CO_2.

Die Verbindung $Na_2O \cdot 2SiO_2$ wurde von G. W. Morey auf hydrothermalem Wege hergestellt, sie bildet glimmerartig spaltbare sechseckige Kristalle von tafligem Habitus und rhombischer Symmetrie. Spaltbarkeit nach (100), gut spaltbar auch $\parallel \gamma$; opt. Char. negativ, $2E = 105^0$; $\alpha = 1{,}500$; $\beta = 1{,}510$; $\gamma = 1{,}515$.

Das System SiO_2-TiO_2 ist noch völlig unbekannt.

Im binären System SiO_2-ZrO_2 ist das Auftreten der Verbindung $ZrO_2 \cdot SiO_2$ als Zirkon besonders wichtig.

Der natürliche Zirkon scheint in nicht weniger als drei verschiedenen Modifikationen vorzukommen, die sich besonders durch das

[1]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. [5] **3**, 1922, 31.
[2]) F. Paul, Tscherm. Min. Mitt. **25**, 1906, 309.
[3]) G. W. Morey, Zeitschr. f. anorg. Ch. **86**, 1914, 323.
[4]) P. Niggli, ebendort, **84**, 1913, 249.
[5]) C. N. Fenner bei G. W. Morey, a. a. O.; s. a. P. Niggli, a. a. O.
[6]) R. Wallace, Zeitschr. f. anorg. Ch. **63**, 1909, 111.
[7]) F. M. Jaeger, Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **1**, 1911, 52.

spezifische Gewicht, Härte, Licht- und Doppelbrechung unterscheiden. Die wechselnde Dichte des Zirkons wurde bereits von A. DAMOUR festgestellt (1864); spätere Untersuchungen[1]), wobei auch die Lichtbrechung in Betracht gezogen wurde, bestätigen die älteren Angaben. Die neueste Arbeit über die verschiedenen Formen des Zirkons ist die von S. STEVANOVIČ[2]).

Nach dem jetzigen Stande der noch ungelösten Frage muß man unterscheiden:

	Dichte	Lichtbrechung	Doppelbrechung	Achsenwinkel	Härte
α-Zirkon . . .	4,7	$\omega_{Na} = 1{,}93$ $\varepsilon_{Na} = 1{,}98$	stark	einachsig	7—8
β-Zirkon . . .	ca. 4,3	ungenügend bekannt	stark	zweiachsig	—
γ-Zirkon . . .	4,0	$n_{Na} = 1{,}81$	schwach	einachsig	7

Beim Glühen erhält β-Zirkon die Dichte des α-Zirkons und wird optisch einachsig; γ-Zirkon ändert sich dagegen nicht beim Glühen, so daß STEVANOVIČ vermutet, daß hier eine Verbindung eines noch unbekannten, dem Zirkonium nahestehenden Elementes vorliegt.

Eine nähere Untersuchung, namentlich auch auf synthetisch-experimentellem Wege, an reinem Zirkon in kristallisierter Form ist bei den Synthesen von ST. CLAIRE DEVILLE, HAUTEFEUILLE, CHRUSTSCHOFF u. a. mehrfach gelungen. Eine Mischkristallbildung des Zirkons mit SiO_2 scheint nach C. DOELTERs Versuchen nicht ausgeschlossen (Die Naturwissenschaften **6**, 1918, 289).

Das System SiO_2-P_2O_5 ist durch das Auftreten dreier Verbindungen, der „Silizylphosphate" $SiO_2 \cdot P_2O_5$; $2SiO_2 \cdot P_2O_5$ und $3SiO_2 \cdot P_2O_5$ interessant, welche zwar als natürliche Mineralien nicht vorkommen, aber in komplizierteren Systemen zwischen Silikaten und Phosphaten wichtig erscheinen (s. weiter unten). Die Verbindung $3SiO_2 \cdot P_2O_5$ ist vor der Knallgasflamme unzersetzt schmelzbar[3]).

Das System SiO_2-BaO, welches die Grundlage für die Kenntnis der Celsiane und Hyalophane bildet, ist noch nicht systematisch untersucht.

Das binäre System SiO_2-MnO. Die Gleichgewichte im System SiO_2-MnO, wozu die Mineralien Rhodonit (triklin) und Tephroit (rhombisch) gehören, wurden von F. DOERINCKEL[4]) festgestellt. Einzelne Daten trug auch eine Untersuchung von F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER[5]) bei.

Rhodonit $MnO \cdot SiO_2$ ist infolge seiner guten Kristallisationsfähigkeit schon wiederholt Gegenstand von Gleichgewichtsuntersuchungen gewesen. Die den oben genannten Mineralien entsprechenden Verbindungen kristallisieren aus der Schmelze, sie haben jedoch beide einen

[1]) Literatur bei C. HINTZE, Handb. d. Min. I, 1907, 1631.
[2]) S. STEVANOVIČ, Zeitschr. f. Krist. **37**, 1903, 247.
[3]) Vgl. auch K. HÜTTNER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **59**, 1908, 216.
[4]) F. DOERINCKEL, Metallurgie **8**, 1911, 201.
[5]) F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, 1915, 921.

inkongruenten Schmelzpunkt, bilden also „verdeckte Maxima“ auf den Schmelzkurven des Zustandsdiagramms (Fig. 124).

Die von den letzteren Autoren angegebenen thermischen Effekte für das Silikat $MnO \cdot SiO_2$ bei $1273^0 \pm 1^0$, 1208^0 und 1120^0 sind wohl bezw. zu erklären durch die völlige Aufschmelzung des bei dem inkongruenten Zerfall des Rhodonits entstandenen Restes von SiO_2, die inkongruente Schmelzung selbst und eine Umwandlung.

Von F. Doerinkel wurden übrigens nur die Schmelzen von 20 bis 60 Mol.-% SiO_2 untersucht. Mehr MnO zerstört das Platin der Schmelztiegel, mehr SiO_2 gibt nur glasige Erstarrung. Ob zwischen $MnO \cdot SiO_2$ (Rhodonit) und SiO_2 noch ein saures Silikat existiert, mußte daher unentschieden bleiben. In Fig. 124 ist das Diagramm wiedergegeben, die Daten sind die folgenden:

A. S. Ginsberg[1]) gibt in Übereinstimmung mit Doerinckel den Erstarrungspunkt von $MnO \cdot SiO_2$ zu 1218^0 an.

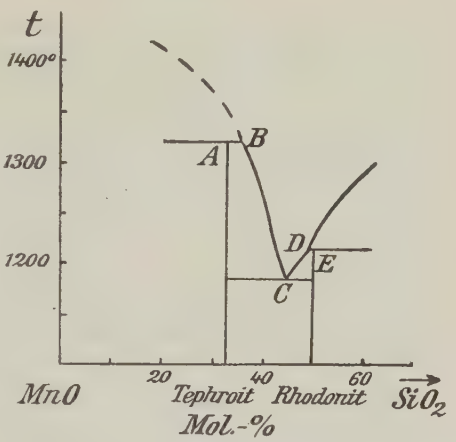


Fig. 124. Das System SiO_2-MnO.

Bezeichnung in Fig. 124	Zusammensetzung in Mol.-% SiO_2	Zusammensetzung in Mol.-% MnO	Art des Gleichgewichts	Temperatur
A	33,3	66,7	Inkongruenter Schmelzpunkt von Tephroit	1323°
B	36,6	63,4	Schmelze im Gleichgewicht mit Tephroit und Manganosit	1323°
C	45	55	Eutektikum Tephroit und Rhodonit	1183°
D	49	51	Inkongruenter Schmelzpunkt von Rhodonit	1215°
E	50	50	Schmelze im Gleichgewicht mit Rhodonit und SiO_2	1215°

Zwischen 20 und 30% SiO_2 beobachtete man Skelette von isotropem Manganosit, MnO, in den Dünnschliffen der erstarrten Schmelzen. Die Lichtbrechung desselben beträgt für rotes Licht $n = 2{,}16$; für grünes $n = 2{,}19$[2]).

[1]) A. S. Ginsberg, Zeitschr. f. anorg. Ch. **59**, 1908, 346.

[2]) W. E. Ford, Amer. Journ. of Sc. [4] **38**, 1914, 502.

Die Temperaturen wurden mittels Abkühlungskurven unter Impfen und Rühren gewonnen und dürften daher etwas zu niedrig sein, obwohl bei so gut kristallisierenden Verbindungen Abkühlungs- und Erhitzungskurven prinzipiell ziemlich gleichwertig werden.

Der künstliche Tephroit zeigte Spaltrisse in zwei Richtungen senkrecht zueinander, Auslöschung parallel zu den Spaltrissen und A.-E. parallel einer Spaltfläche; die negative Doppelbrechung ist ziemlich stark[1]); nach JAEGER beträgt die Dichte 4,044, n_γ und $n_\alpha > 1{,}739$.

Künstlicher Rhodonit spaltet nach zwei zueinander ungefähr senkrechten Richtungen; die Auslöschungslage steht in keiner einfachen Beziehung zur Spaltbarkeit und stimmt mit derjenigen des natürlichen Minerals überein. Die Doppelbrechung ist größer als diejenige des Tephroits, Dispersion deutlich $\varrho < v$, nach JAEGER $\gamma = 1{,}739$; $\alpha = 1{,}733$; Dichte 3,716, diejenige des entsprechenden $MnO \cdot SiO_2$-Glases nur 3,48, sein Brechungsindex 1,700. Mischkristallbildung wurde im System SiO_2-MnO nicht beobachtet.

Das binäre System SiO_2-Li_2O ist schon öfters bearbeitet worden, so von FRIEDEL, WALLACE, VAN KLOOSTER, ENDELL und RIEKE, es bestanden aber immer noch Unstimmigkeiten, die eine erneute genauere Untersuchung von F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER[2]) veranlaßten. Das Verhalten der Komponente SiO_2 ist durch die Untersuchungen von C. N. FENNER (s. oben) bekannt. Die Komponente Li_2O verdampft sehr stark bei hoher Temperatur und verbindet sich mit Sauerstoff der Luft zum Superoxyd Li_2O_2, welches Platin energisch angreift. Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß (s. S. 13) schmilzt das Lithiumoxyd bei 1625° noch nicht.

Im System SiO_2—Li_2O treten drei Verbindungen auf: 1. das wahrscheinlich inkongruent schmelzende Orthosilikat $2Li_2O \cdot SiO_2$ (Schmelzpunkt 1256°), 2. das monokline, bei 1202° ± 1° kongruent schmelzende Metasilikat $Li_2O \cdot SiO_2$ (sehr geeignet als Eichsubstanz für Thermoelemente) und 3. das bei 1032° inkongruent schmelzende Bisilikat $Li_2O \cdot 2SiO_2$. Schmelzen mit mehr Li_2O als dem Orthosilikat entspricht, konnten wegen der Flüchtigkeit des Oxydes nicht untersucht werden (vgl. die Bemerkung auf S. 13). Die früher von FRIEDEL angegebene zweite (trigonale) Modifikation des Metasilikates erwies sich als eine nur durch polysynthetische Verwachsung pseudotrigonale Ausbildung des monoklinen Silikates $Li_2O \cdot SiO_2$, dieses kommt somit nur in einer Form vor.

Die kristallographisch-optische Untersuchung der als Mineralien unbekannten Erstarrungsprodukte entsprach den thermischen Ergebnissen (vgl. folgende Seite).

Das binäre System SiO_2—BeO. Die Synthese des Phenakits $2BeO \cdot SiO_2$ gelang C. DOELTER[3]) durch Erhitzen von Siliciumdioxyd mit Berylliumnitrat; eine Schmelzung des Phenakits war bei 1300° noch nicht eingetreten.

---

[1]) Optische Untersuchungen am Tephroit stellte neuerdings H. MAGNUSSOHN (Geol. Fören. Förhdl. **40**, 1918, 601) an, wobei besonders auf die Isomorphie im komplexen System MnO-MgO-SiO_2 Rücksicht genommen wurde (s. unten).

[2]) F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, **22**, 1914, 900—923. Siehe auch R. SCHWARZ, Zeitschr. f. anorg. Ch. **115**, 1921, 87—99.

[3]) C. DOELTER, TSCHERM. Min. Mitt. **32**, 1913, 129.

Verbindung	Kristallform	Art des Schmelzens	Schmelztemperatur
Li_2O	—	nicht beobachtet	bei 1625° unter Druck noch nicht verflüssigt
$2Li_2O \cdot SiO_2$	—	wahrscheinlich inkongruent	1256°
$Li_2O \cdot SiO_2$	wahrscheinlich monoklin	kongruent schmelzbar	$1202 \pm 1°$
$Li_2O \cdot 2SiO_2$	rhombisch oder monoklin	inkongruent	1032°

Nach F. M. Jaeger und H. S. van Klooster[1]) liegt der Schmelzpunkt der Verbindung $BeO \cdot SiO_2$ über 1750°.

Die Untersuchung des binären Systems Al_2O_3—Fe_2O_3 steht noch aus; zahlreiche Naturvorkommnisse des durch Eisenoxyd verunreinigten Korundes, sowie die Beobachtungen an künstlichen Korunden in den Norton-Schleifsteinen usw. bedeuten uns aber, daß wohl eine weitgehende Mischkristallbildung möglich ist, über deren Grenzen indessen noch jede Kenntnis fehlt.

Im binären System Al_2O_3—FeO müßte das hypothetische Molekül des Hercynits, $Al_2O_3 \cdot FeO$ auftreten. Dieses ist bis jetzt jedoch noch nicht als Kristallart aus dem Schmelzfluß beobachtet worden. Über die Beziehungen zum Magnetit s. a. S. 100.

Das binäre System Al_2O_3—MgO.

E. S. Shepherd und G. A. Rankin[2]) sowie später G. A. Rankin und H. E. Merwin[3]) haben das System Al_2O_3—MgO untersucht. Für eine genaue Ausarbeitung des Schmelzdiagrammes und Festlegung der Schmelztemperaturen liegen diese allerdings meist recht hoch. Es ergab sich, daß nur eine Verbindung, das dem natürlichen Spinell entsprechende Aluminat $MgO \cdot Al_2O_3$ zwischen den Komponenten besteht; ihr Schmelzpunkt liegt bei $2135° \pm 20°$ und ist kongruent. Das Eutektikum von MgO (Periklas) und $MgO \cdot Al_2O_3$ liegt bei 45% MgO, 55% Al_2O_3 und $2030° + 20°$. Spinell scheint mit dem α-Korund (s. S. 173) eine fast vollständige Reihe von Mischkristallen zu bilden, mit β-Al_2O_3 dagegen keine festen Lösungen (s. Fig. 125). β-Al_2O_3 nimmt dagegen etwas Spinell in fester Lösung auf, während α-Al_2O_3 sich völlig MgO-frei ausscheidet. Das Eutektikum zwischen α-Al_2O_3 und $MgO \cdot Al_2O_3$ (mit 98% Al_2O_3, 2% MgO) liegt wie dasjenige von β-Al_2O_3 und $MgO \cdot Al_2O_3$ (bei 92% Al_2O_3 und 8% MgO) bei $1925° \pm 40°$. Spinell läßt sich von Periklas sofort durch sein Verhalten gegen verdünntes Königswasser unterscheiden, worin sich der Periklas löst, nicht aber der Spinell.

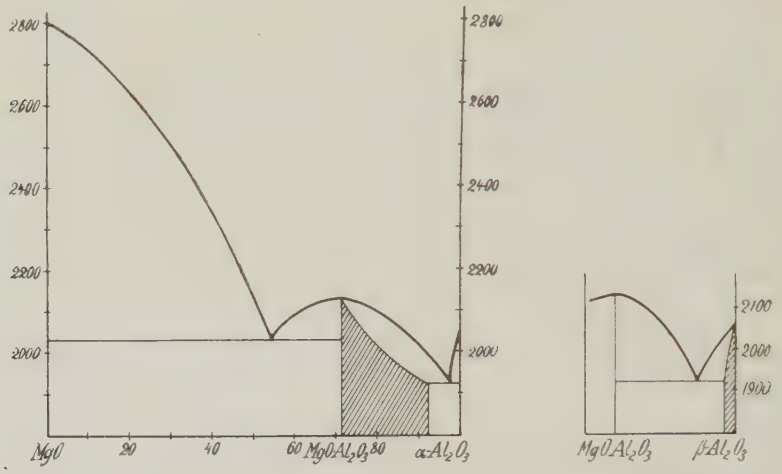
[1]) F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, 1915, 9, 21.

[2]) E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Amer. Jour. of. Sc. [4] **28**, 1909, 314; Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 395.

[3]) G. A. Rankin und H. H. Merwin, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 571; Zeitschr. f. anorg. Ch. **96**, 1916, 295.

Der sich aus den Schmelzen ausscheidende Spinell kristallisiert in scharfen Oktaedern, besonders aus der reinen Schmelze; Lichtbrechung n = 1, 718; die Mischkristalle des Spinells mit α-Korund zeigen höhere Werte für die Lichtbrechung, bis n = 1,733, sowie eine Doppelbrechung bis zum Betrage von 0,003.

Die Grundformel des natürlichen Spinells ist diejenige der gefundenen Verbindung $MgO \cdot Al_2O_3$; in dieser ist aber in den Naturvorkommnissen bekanntlich noch das MgO teilweise isomorph ersetzt durch FeO und dessen Verwandte (ZnO, MnO), Aluminium auch durch dreiwertiges Eisen und Chrom.



a b

Fig. 125 a und b. System MgO-Al_2O_3 (α- und β-).

Das binäre System Al_2O_3—CaO

Calciumaluminate kommen in der Natur nicht vor, und auch in den Mineralien der Spinellgruppe fehlt das Calciumoxyd. Darin zeigt sich gerade auch der chemische Unterschied in dem Verhalten von CaO und MgO (s. o.).

Die Gleichgewichte der Al_2O_3—CaO-Schmelzen wurden von E. S. Shepherd und G. A. Rankin[1]) untersucht (Diagramm Fig. 126). In nachfolgender Tabelle sind die Daten der thermischen Untersuchung verzeichnet. An Stelle der stabilen Form des Aluminates $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ erscheint manchmal auch eine monotrope Phase α'-$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ und ebenfalls von $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ die monotrope α'-Phase. Mischkristallbildung ließ sich nicht sicher nachweisen. Dichte und optische Daten der Kristallarten (nach F. E. Wright) siehe Tabelle S. 201. Bemerkenswert ist die stärkere Lichtbrechung des Glases des Aluminates $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ im Vergleich zur stabilen Kristallphase derselben Zusammen-

[1]) E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Amer. Journ. of Sc. [4] **28**, 1909, 293; Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 370, G. A. Rankin, ebendort **92**, 1915, 223; G. A. Rankin und H. E. Merwin ebendort **96**, 1916, 297; Journ. of the Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 573. S. ferner A. L. Day, Fortschr. d. Min. **4**, 1914, 154; weitere Beobachtungen über das Tricalciumaluminat $3CaO \cdot Al_2O_3$ s. bei E. D. Campbell, Journ. of Ind. a. Engin. Chem. **9**, 1917, 943.

Verbindung	Kristallform	Habitus	Spaltbarkeit	Dichte, bezog. auf Wasser v. 25° = 1	Lichtbrechung für Na-Licht	Doppelbrechung $\gamma - \alpha$	Optischer Achsenwechsel	Opt. Char.	Opt. Orientierung
CaO	regulär	verrundete Körner	vollkommen nach (100)	3,316	$n = 1{,}832$				
$3CaO \cdot Al_2O_3$	regulär	Körner mit sechsseitigem oder rechteckigem Umriß	andeutungsweise nach (110) u. (111)	3,038	$n = 1{,}710$	schwache Spannungsdoppelbrechg.			
$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	regulär	Körner und skelettartige Formen des Tetraeders	ohne deutliche Spaltbarkeit	2,828	$n = 1{,}608$				
α'—$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	wahrscheinl. rhombisch	fasrige oder radialstrahlige Aggregate	—	—	$\alpha = 1{,}687$ $\gamma = 1{,}692$	schwach	groß	wahrscheinlich negativ	A.-E. ∥ Faserrichtung, $\gamma \parallel$ derselben, schwach pleochroitisch, Absorption $\alpha < \gamma$
$5CaO \cdot 3Al_2O_3$—Glas	—	—	—	—	$n = 1{,}662$				
$CaO \cdot Al_2O_3$	wahrscheinl. monoklin od. rhombisch	prismatisch b. faserig stark verzwillingt [1]	andeutungsweise ∥ der Längsrichtg.	2,981	$\alpha = 1{,}643$ $\beta = 1{,}655$ $\gamma = 1{,}663$	ziemlich stark, etwa 0,02	2 V ca. 36° und kleiner [2]	negativ	Auslöschung verschiedener Fasern ∥ und sehr schief zur Faserrichtung
$3CaO \cdot 5Al_2O_3$	vielleicht tetragonal	abgerundete Körner, manchmal leistenförmig	nicht deutlich	—	$\omega = 1{,}617$ $\varepsilon = 1{,}652$	ca. 0,035	einachsig od. zweiachsig m. kleinem A.-W.	positiv	
α'—$3CaO \cdot 5Al_2O_3$	wahrscheinl. rhombisch	prismatische Körner	deutlich prismatisch	3,05	$\alpha = 1{,}662$ $\beta = 1{,}671$ $\gamma = 1{,}674$	0,013	2 V = 35°, deutl. Dispersion $\rho > \upsilon$	negativ	A.-E. u. $\alpha \parallel$ der Spaltrichtung

[1]) Die Verbindung $CaO \cdot Al_2O_3$ ist in oxydischen Schmelzen selten verzwillingt ausgebildet, fast stets dagegen in silikatischen.
[2]) In oxydischen Schmelzen wurden Änderungen von 2 V bis fast zur Einachsigkeit beobachtet.

setzung. Weiterhin fällt auch der kristallographische Unterschied von $CaO \cdot Al_2O_3$ und den Spinellen (s. o.) auf.

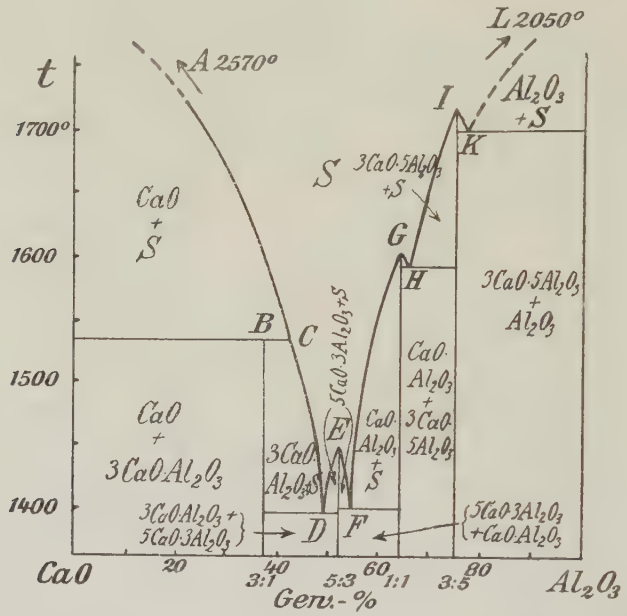


Fig. 126. System CaO-Al_2O_3 (nach SHEPHERD und RANKIN).

Bezeichnung in Fig. 126	Chemische Formel	Zusammensetzung in Gew.-% Al_2O_3	Zusammensetzung in Gew.-% CaO	Art des Gleichgewichtes	Temperatur in °C
A	CaO	0	100	Schmelzpunkt von CaO	2570°
B	$3CaO \cdot Al_2O_3$	37,78	62,22	Inkongruentes Schmelzen von $3CaO \cdot Al_2O_3$ unter Zerfall in festes CaO und Schmelzlösung C	1535° ± 2°
C	—	41	59		
D	—	50	50	Eutektikum $3CaO \cdot Al_2O_3$ und $5CaO \cdot 3Al_2O_3$	1395° ± 5°
E	$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	52,22	47,78	Schmelzpunkt von $5CaO \cdot 3Al_2O_3$	1455° ± 5°
F	—	53	47	Eutektikum von $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ und $CaO \cdot Al_2O_3$	1400° ± 5°
G	$CaO \cdot Al_2O_3$	64,55	35,45	Schmelzpunkt von $CaO \cdot Al_2O_3$	1600° ± 5°
H	—	66,5	33,5	Eutektikum von $CaO \cdot Al_2O_3$ und $3CaO \cdot 5Al_2O_3$	1590° ± 5°
I	$3CaO \cdot 5Al_2O_3$	75,22	24,78	Schmelzpunkt von $3CaO \cdot 5Al_2O_3$	1720° ± 10°
K	—	76	24	Eutektikum von $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ und Al_2O_3	1700° ± 10°
L	Al_2O_3	100	0	Schmelzpunkt von Al_2O_3	2050°

Das binäre System Al_2O_3—Li_2O. Als Teilsystem des Systems SiO_2-Al_2O_3-Li_2O ist das binäre System Al_2O_3—Li_2O von gewisser Bedeutung, gehören doch die Mineralien der Spodumen- und Eukryptitgruppe hierhin. Reines Lithiumaluminat $Li_2O \cdot Al_2O_3$ schmilzt noch nicht bei 1625°; im offenen Gefäß erhitzt, verliert es bei ca. 1600° allmählich Li_2O durch Verflüchtigung; das Kristallsystem des Aluminates ist unbekannt; $\alpha_{Na} = 1{,}604 \pm 0{,}001$; $\gamma_{Na} = 1{,}615 \pm 0{,}001$; Dichte bei 25° = 2,554.

Das binäre System Fe_2O_3—FeO

Wir wollen dieses System in zwei Abschnitten betrachten, welche durch das Auftreten der Verbindung $FeO \cdot Fe_2O_3$, Magnetit bestimmt sind.

a) das binäre Teilsystem Fe_2O_3—Fe_3O_4

Der reversible Verlust der Magnetisierbarkeit des Magnetits bei 525° wurde bereits S. 62 erwähnt. Die Natur dieser magnetischen Eigenschaftsänderung des Magnetits, welche von Unstetigkeiten anderer physikalischer Eigenschaften nicht merkbar begleitet ist, wurde noch nicht befriedigend erklärt[1]). Über die magnetischen Eigenschaften des Magnetits und anderer Eisenverbindungen ohne Salzcharakter hat man neuerdings vielfach gearbeitet. Im allgemeinen scheint die magnetische Susceptibilität, z. B. beim schwach FeO-haltigen Eisenoxyd, proportional dem FeO-Gehalte zu verlaufen.

Für Fe_3O_4 fand E. J. KOHLMEYER[2]) den Schmelzpunkt 1527° und eine Umwandlung bei 1350—1250°. Einen ähnlichen Schmelzpunkt des Fe_3O_4 (1538°) geben RUFF und GOECKE an[3]). Beim Erhitzen in oxydierender Atmosphäre auf 500° und mehr verwandelt sich Magnetit oberflächlich in Eisenglanz; umgekehrt geht dieser bei Temperaturen oberhalb 1200° (s. S. 173 f.) unter Sauerstoffabgabe in Magnetit über Wird Magnetit in einer Schmelze von $KHSO_4$ erhitzt, so lagern sich die oberflächlich neugebildeten Blättchen von Eisenglanz orientiert auf den Magnetit und verursachen einen moiréeartigen Schimmer, welcher den komplizierten kristallographischen Bau des Magnetits verrät, wie er durch die genaue Untersuchung von O. MÜGGE[4]) entziffert werden konnte. Vollständige Pseudomorphosen von Eisenglanz nach Magnetit sind als Martit bekannt.

Über das Dissoziationsgleichgewicht von Fe_3O_4, Fe_2O_3 und Sauerstoff, das die Beziehung von Eisenglanz zu Magnetit quantitativ er-

---

[1]) S. WOLOGDINE, Compt. rend. **148**, 1909, 776, V. QUITTNER, Ann. d. Phys. **30**, 1909, 289; S. HILPERT, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 1909, 2248. Über die mit der magnetischen Umwandlung verbundene Änderung der thermischen Dilatation s. P. CHEVENARD, Compt. rend. **172**, 1921, 320—322.

[2]) E. J. KOHLMEYER, Metallurgie, **6**, 1909, 323; die von ihm und HILPERT (Ber. d. D. Ch. Ges. **42**, 1909, 2248, 4893) angenommenen intermediären Verbindungen zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sind nach SOSMAN und HOSTETTER (s. u.) unerwiesen. Wohl aber mag die bei höheren Temperaturen instabile Verbindung $2FeO \cdot 3Fe_2O_3$ existieren (s. F. HABER und KAUFMANN, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 1901, 733; CHANDRA, Diss. Berl. 1913).

[3]) O. RUFF und O. GOECKE, Zeitschr. f. angew. Ch. **24**, 1911, 1459.

[4]) O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **32**, 1911, 491.

gibt, stellten R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER[1]) umfangreiche Untersuchungen an.

Über den von SOSMAN und HOSTETTER benutzten Vakuumofen siehe das Prinzip einer älteren Konstruktion von SLADE[2]). Ein Platin-Rhodiumrohr diente als Heizkörper, der einen inneren von einem äußeren Vakuumraume gleichzeitig trennt. Zur Messung der Drucke diente die Apparatur von MAC LEOD. Die optisch-mikroskopische Untersuchung der verschiedenen erhaltenen Mischungen von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 geschah, soweit die Substanzen überhaupt noch durchsichtig waren (bis 18% FeO), nach MERWINS Methode durch Einbettung in ein glasiges Gemisch von Tellur und Selen.

Der Sauerstoffdruck hängt außer von der Temperatur auch noch von der angewandten Substanzmenge und dem Volumen des Gasraumes,

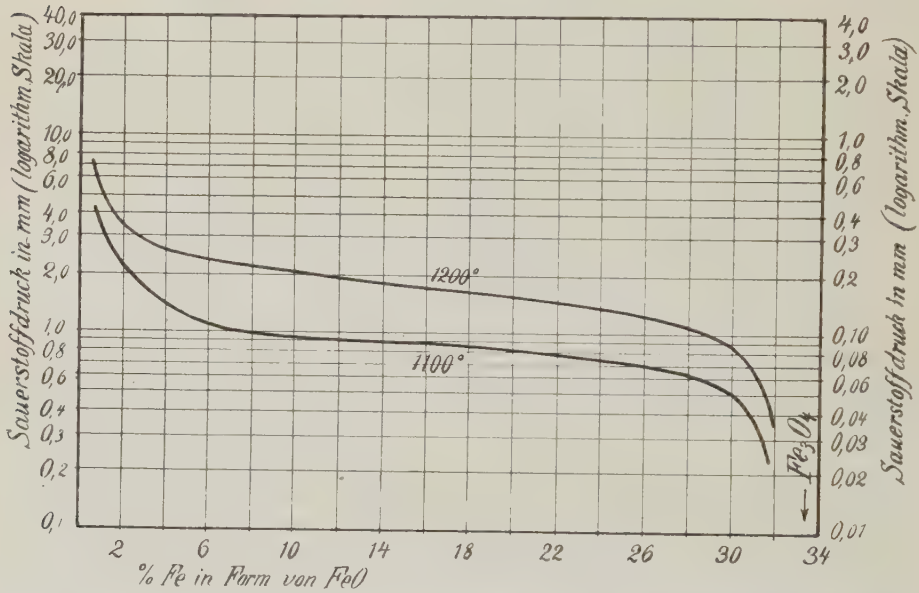


Fig. 127. Dissoziationsdruck-Kurven des Systems Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (nach SOSMAN-HOSTETTER).

also von der Zusammensetzung der Substanz im Augenblick der Messung ab. Dies deutet auf das Vorhandensein fester Lösungen zwischen Eisenoxyd und einem niederen Oxyde hin. Die Druckkonzentrationsisotherme bei 1200° (Fig. 127) zeigt deutlich, daß die Dissoziationsdrucke

[1]) R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 807, 1188; über einen von ihnen angegebenen Vakuumofen s. Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 1915, 495; Journ. Wash. Acad. of. Sc. **5**, 1915, 277. Die von P. T. WALDEN (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1908, 1350) gegebenen Daten, über den gleichen Gegenstand sind durch die neuere Untersuchung als unzuverlässig erwiesen. Nach W. BILTZ (Gött. Nachr. **1908**, 309) wird der Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft (0,21 Atm.) erst bei 1815° erreicht und bei 1970° der Druck von 1 Atm. Bei 1000° beträgt der Sauerstoffdruck des Fe_2O_3 nur etwa 0,5 mm Hg (nach G. CHARPY und S. BONNEROT, Compt. rend. **151**, 1910, 644).

[2]) SLADE, Proceed. Roy. Soc. Lond. A. **87**, 1912, 519—524.

mit der Zusammensetzung der festen Phase variieren. Im Zweistoffsystem Eisen-Sauerstoff kann nur eine Phase fest sein, also müssen Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd feste Lösungen ineinander bilden, wie sich dies auch auf optischem Wege bestätigt hat. Auch bei 1100° läßt sich eine p—x-Isotherme der gleichen Art bestimmen. An der Seite des Eisenoxyds verlaufen die Isothermen steil, d. h. anfangs ist der Dissoziationsdruck des Eisenoxyds hoch, fällt aber schnell beim Auftreten eines geringen Gehalts an Oxydul. Aber selbst bei 152 mm Sauerstoffdruck (an der atmosphärischen Luft) kann ein geringer Oxydulgehalt durch Dissoziation des Eisenoxydes sich einstellen, so daß eine freilich sehr verdünnte, Lösung von FeO in Fe_2O_3 entsteht (mit etwa 0,036% FeO).

Bei unvollständiger Oxydation des Magnetits gewahrt man in dem durchsichtigen Oxyd schwarze Sklettformen von stärker eisenoxydulhaltigem Material. H. E. Merwin wies die optische Identität der völlig oxydierten Präparate mit Hämatit nach. Präparate von 0—18% FeO-Gehalt sind optisch homogen und durchsichtig; mit zunehmendem Eisenoxydulgehalt nimmt ε ab und die Absorption zu.

Reines Fe_2O_3, auf 1200° erhitzt, mit	0,58% FeO hat	$\varepsilon = 2{,}74$; $\omega - \varepsilon > 0{,}21$ ($\lambda = 700\ \mu\mu$)
5% Fe_3O_4 + 95% Fe_2O_3, auf 1200° erhitzt, mit	5,60 „ „ „	2,73
Magnetit in Sauerstoff auf 1200° erhitzt, mit	12,99 „ „ „	2,72
Magnetit in Sauerstoff auf 1200° erhitzt, mit	16,11 „ „ „	2,71, $\omega - \varepsilon > 0{,}16$
50% Fe_3O_4 + 50% Fe_2O_3, auf 1200° erhitzt, mit	17,79 „ „ „	2,71
Reiner Magnetit		2,42 (n. Loria u. Zakrzenski, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1910, 278—286).

Die p—x-Isotherme zeigt an, daß die Mischkristallreihe mindestens bis 31,8% FeO kontinuierlich verläuft, erst zwischen 31,8% und 33,33% FeO, d. h. innerhalb eines Spielraumes von 1,5% Magnetit, könnte eine Entmischung nicht ausgeschlossen erscheinen.

Sosman und Hostetter stellen eine weitere Untersuchung über die magnetischen Eigenschaften im System Fe_2O_3-Fe_3O_4, der Umwandlungserscheinungen des Fe_2O_3 und Fe_3O_4, sowie der Schmelzpunkte und Sauerstoffdruckgleichgewichte im System Fe_3O_4-Fe nebst mineralogisch-geologischen Anwendungen in Aussicht.

Folgende Tabelle und Fig. 127 gibt die wichtigsten Resultate der Untersuchung der Druckgleichgewichte im System Fe_2O_3-Fe_3O_4 wieder.

Die logarithmische Skala auf der linken Seite der Fig. 127 gilt für die p—x-Isotherme von 1200°, die auf der rechten Seite aber für diejenige bei 1100°.

Auch im größten Maßstabe hat manchmal der Sauerstoffverlust von natürlichem Braun- und Roteisenstein durch Hitzewirkung der Kontakt-

FeO-Gehalt	Gehalt an Eisen in Form des Oxyduls	Sauerstoffdruck in mm Hg-Säule bei 1100°	bei 1200°
0,90%	1,00%	0,37	5,00
1,80 „	2,00 „	0,22	3,6
2,71 „	3,00 „	0,17	3,0
4,52 „	5,00 „	0,13	2,6
9,09 „	10,00 „	0,10	2,15
13,70 „	15,00 „	0,092	1,80
18,37 „	20,00 „	0,085	1,55
23,07 „	25,00 „	0,059	1,27
27,83 „	30,00 „	0,052	0,80
31,03 „	33,33 „	0,005	0,04

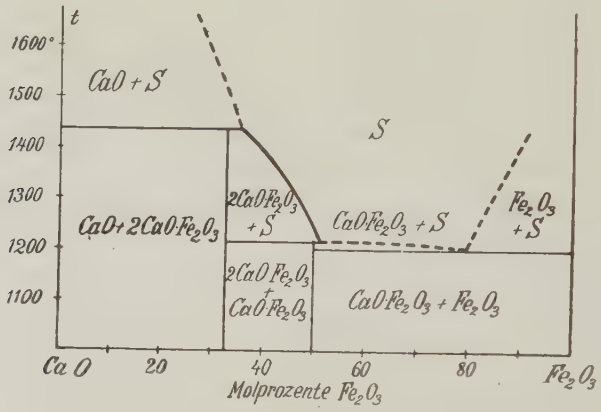


Fig. 128. System CaO-Fe_2O_3 (nach SOSMAN-MERWIN).

metamorphose unter Bildung von Magnetit-Eisenerzlagerstätten stattgefunden[1]).

b) Das binäre Teilsystem Fe_3O_4-FeO ist nur durch die Vorarbeiten von S. HILPERT (a. a. O.) insoweit bekannt geworden, als dies die Existenz fester Lösungen in ihm betrifft. SOSMAN und HOSTETTER stellen auch eine Bearbeitung dieses Systems in Aussicht.

Das binäre System Fe_2O_3-MgO ist durch das Auftreten des Magnesioferrits in ihm gekennzeichnet. Eine thermisch-optische Untersuchung steht noch aus.

Das binäre System Fe_2O_3-CaO. 1909 untersuchten S. HILPERT und E. J. KOHLMEYER[2]) dieses System durch thermische Analyse; sie unterließen jedoch die optische Nachprüfung ihrer Schmelzpräparate.

[1]) Vgl. R. BECK, Die Lehre v. d. Erzlagerst. I, 1909, 167; über die Rolle dieser Magnetitbildungen bei der Entstehung natürlichen tellurischen Eisenmetalles siehe W. EITEL, Abhdl. d. Senckenb. Naturf. Ges. Frankf. a. M. **37**, 1920, 143 u. 152.

[2]) S. HILPERT und E. J. KOHLMEYER, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 1909, 4581.

R. B. Sosman und H. E. Merwin haben nun nachgewiesen[1]), daß nur eine der fünf ehemals von Hilpert und Kohlmeyer angenommenen Verbindungen der beiden Komponenten bestehe und außerdem noch eine bei den genannten Autoren nicht angegebene.

In Mischungen mit 0—50% CaO findet bei hoher Temperatur eine starke Bildung von Eisenoxydul statt. Die erforderlichen Untersuchungen unter Überdruck von Sauerstoff stehen noch aus, das jetzt in Fig. 128 angegebene Diagramm ist daher teilweise nur als vorläufiges zu betrachten. Als Arbeitsmethoden zur Bestimmung der Gleichgewichte kamen nur Temperatur-Zeitkurven und die optische Untersuchung in Frage. Die bei den Silikatsystemen so wertvolle Abschreckungsmethode versagt hier infolge des großen Kristallisationsvermögens der festen Phasen. Das Gleichgewichtsdiagramm zeigt einige Ähnlichkeit mit dem System SiO_2-MgO. Die beiden Verbindungen $CaO \cdot Fe_2O_3$ und $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ schmelzen inkongruent bezw. bei 1216° und 1436°. $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ bildet schwarze, im durchfallenden Lichte gelbbraune Kristalle; optisch zweiachsig, positiv, mit mittelgroßem Achsenwinkel. $\alpha_{Li} = 2{,}200 + 0{,}005$; $\beta_{Li} = 2{,}220 \pm 0{,}005$; $\gamma_{Li} = 2{,}290 \pm 0{,}005$. Absorption α_{rot} erheblich $> \beta_{rot}$ und γ_{rot}. $CaO \cdot Fe_2O_3$ bildet schwarze Nadeln, welche mit tiefroter Farbe durchsichtig sind. Fast oder ganz einachsig, negativ, $\omega_{Li} = 2{,}465 \pm 0{,}005$; $\varepsilon_{Li} = 2{,}345 \pm 0{,}005$.

Das Eutektikum zwischen $CaO \cdot Fe_2O_3$ und Fe_2O_3 liegt bei 1203° und ungefähr 20% CaO; 80% Fe_2O_3. Die beiden Verbindungen bilden keine festen Lösungen; nur Fe_2O_3 nimmt $CaO \cdot Fe_2O_3$ oder durch Dissoziation entstehendes Fe_3O_4 in Mischkristallform auf, unter gleichzeitiger erheblicher Verringerung der Lichtbrechung. Im allgemeinen weicht das Diagramm für das System Fe_2O_3-CaO auffallend von dem chemisch doch so analogen System Al_2O_3-CaO ab.

Das binäre System Fe_2O_3-TiO_2 ist nicht allein durch die gesetzmäßigen Verwachsungen von Rutil mit Hämatit nicht ohne Interesse, sondern enthält auch die Verbindung $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,TiO_2$, welche in der Natur als Pseudobrookit auftritt, ferner die von B. Doss beschriebene Kristallart $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$, welche mit Andalusit amorph sein soll[2]).

Das binäre System FeO-TiO_2 enthält die Verbindung $FeO \cdot TiO_2$, welche in der Natur als Ilmenit auftritt; die Auffassung desselben nach der älteren Hypothese als Mischkristall von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 ist nach der Untersuchung von W. Manchot[3]) erledigt und der Ilmenit als eine Verbindung gekennzeichnet, die zweiwertiges Eisen und vierwertiges Titan enthält. J. Königsberger und K. Schilling[4]) schließen aus

[1]) R. B. Sosman und H. E. Merwin, Journ. Wash. Acad. of Sc. **6**, 1916, 532—537.
[2]) B. Doss, Zeitschr. f. Krist. **20**, 1892, 566.
[3]) W. Manchot, Zeitschr. f. anorg. Ch. **74**, 1912, 79.
[4]) J. Königsberger und K. Schilling, Ann. d. Phys. **32**, 1910, 200.

einer Unstetigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als Temperaturfunktion auf eine umkehrbare Umwandlung des Ilmenits bei 215°.

Der Ilmenit ist weitgehend mischbar mit dem Moleküle $MgO \cdot TiO_2$ (des Geikielits); desgleichen auch etwas mit Rutil, wenn man diesen als Titanyltitanat $TiO \cdot TiO_2$ auffaßt[1]). Die als Nigrin und Iserin bezeichneten Spielarten sind nach W. T. SCHALLER nur Mischkristalle von Ilmenit mit Rutil. Über Mischkristalle des Ilmenits mit Eisenoxyd s. a. P. NIGGLI[2]). Der sogenannte Titanomagnetit ist ein Gemenge von Magnetit und Ilmenit, wie die metallmikroskopische Prüfung in vielen Fällen einwandfrei ergeben hat[3]). Im Magnetit kann daher auch nicht, wie man es früher vielfach angenommen hatte, das dreiwertige Eisen durch Titan vertreten werden.

Das binäre System MgO—CaO

Schmelzen von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd lassen immer nur die beiden Komponenten in reinem Zustande nebeneinander erkennen.

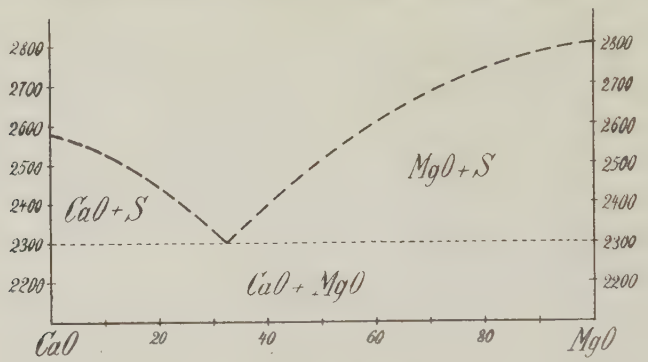


Fig. 129. System MgO-CaO.

Eine Verbindung zwischen ihnen besteht also wohl nicht. Die Zusammensetzung des im Zustandsdiagramm (Fig. 129) erkennbaren Eutektikums liegt bei 67% CaO und 33% MgO, sein Schmelzpunkt bei 2300° ± 50°, gefunden durch Extrapolation der Kristallisationsbahnen in dem ternären System $CaO—MgO—Al_2O_3$[4]).

Das binäre System $MgO—TiO_2$ ist im Geikielit vertreten; s. o. bei Ilmenit (System $FeO—TiO_2$).

Das binäre System $CaO—TiO_2$. Unter den wichtigsten Titanmineralien der magmatischen Gesteine steht neben dem Ilmenit (im

[1]) W. T. SCHALLER, U. S. Geol. Surv. Bull. Nr. **509**, 1912; Ref. Zeitschr. f. Krist. **55**, 1916, 402.

[2]) P. NIGGLI, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **67**, 1915, 389.

[3]) S. a. J. H. L. VOGT, Vidensk. Selsk. Skrift. Christiania, Math.-nat. Kl. **1910**, Nr. 5, sowie zahlreiche Arbeiten amerikanischer Erzforscher. J. T. SINGEWALD, Econ. Geol. **8**, 1913, 207—219; ST. BRUNTON, ebendort, 670—680; C. H. WARREN, ebendort, **13**, 1918, 419—441; vgl. E. HUSSAK, N. Jahrb. f. Min. **1904**, I, 94—113; B. GRANIGG, Metall u. Erz **17**, 1920, 57—61.

[4]) G. A. RANKIN und H. E. MERWIN, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 570; Zeitschr. f. anorg. Ch. **96**, 1916, 291.

System $FeO—TiO_2$) auch der Perowskit, $CaO \cdot TiO_2$. Der Perowskit hat durch seine pseudoreguläre Ausbildung bei deutlicher optischer Anisotropie schon lange lebhaftes Interesse der mineralogischen Forschung hervorgerufen. An sich ist der Perowskit wohl rhombisch kristallisiert. Derartige pseudosymmetrische Kristalle gehen häufig bei Temperaturerhöhung in die nachgeahmte höhere Symmetrieform wirklich über und zeigen eine umkehrbare Umwandlung in eine α-Form, wofür der Leucit, Boracit, Tridymit, Christobalit, Witherit usw. Beispiele sind. Beim Perowskit hat man aber bis jetzt eine ähnliche Umwandlung zu einer regulären α-Modifikation noch nicht nachzuweisen vermocht[1]).

Das binäre System $CaO—P_2O_5$

Zur Erklärung des magmatisch-accessorisch so häufigen Apatits ist das System $CaO—P_2O_5$ von fundamentaler Bedeutung. Nach T. Dieckmann und E. Houdremont[2]) kristallisieren die Komponente P_2O_5 und die Calciumphosphate bei folgenden Temperaturen aus der Schmelze:

Phosphorpentoxyd	P_2O_5	bei ca. 800°
Calciummetaphosphat	$CaO \cdot P_2O_5$	975°[3])
Calciumpyrophosphat	$2\,CaO \cdot P_2O_5$	1230°
Calciumorthophosphat	$3\,CaO \cdot P_2O_5$	1670°
Tetracalciumphosphat	$4\,CaO \cdot P_2O_5$	1630°

Über das merkwürdige Calciumphosphat der Meteorite, welches als Francolit bezeichnet wird und sich vom Apatit vor allem dadurch unterscheidet, daß es stets nur am Ende der Erstarrung von Steinmeteoriten gebildet sein kann, daher in den Zwischenräumen der anderen Gemengteile auftritt, s. Angaben von G. P. Merrill[4]).

Über das Mineral Voelckerit $3\,(Ca_3P_2O_8) \cdot CaO$, das der Apatitgruppe angehört, siehe näheres weiter unten.

Dem binären System $MnO—TiO_2$ gehört der Pyrophanit, $MnO \cdot TiO_2$ an, der bis 1404° aus seiner Schmelze kongruent kristallisiert.

Das binäre System Fe—Ni[5]). Meteoreisen

Der wichtigste Nebengemengteil des Meteoreisens besteht aus Nickel. Ist der Gehalt an Nickel kleiner als etwa 6,5 %, so verhält sich das Metall einheitlich und besitzt die dem Eisen eigentümliche Spaltbarkeit nach dem Würfel. Derartige Meteoreisen werden demnach

---

[1]) S. Smolensky, Zeitschr. f. anorg. Ch. **73**, 1912, 293.

[2]) T. Dieckmann und E. Houdremont, Zeitschr. f. anorg. Ch. **120**, 1922, 129—149; vgl. ältere Bestimmungen von O. Nielsen, Ferrum **10**, 1913, 97.

[3]) Nach der statischen Methode bestimmt; neigt sehr zur Glasbildung.

[4]) G. P. Merrill, Amer. Journ. of sc. [4] **43**, 1917, 322; **44**, 1917, 484; Proceed. Nat. Acad. Sc. **1**, 1915, 302; s. a. Amer. Min. **2**, 1917, 119, dort als Merrillit bezeichnet.

[5]) S. a. G. Tammann, Lehrb. d. Metall. 1914, 268—274; 1921, 259—263.

als Hexaedrite bezeichnet. Die Mehrzahl der Meteoreisenvorkommnisse weist jedoch einen höheren Gehalt an Nickel auf (oft etwa 9 %)[1]) und zeigt dann auf geätzten oder angelassenen Schnittflächen eine eigentümliche Struktur, welche als WIDMANNSTÄTTENsche Figuren bekannt ist und die Unterscheidung des meteoritischen Nickeleisens vom technischen am sichersten ermöglicht. Diese Figuren bestehen nach G. ROSES Befund (1863) aus den Durchschnitten von Lamellen mit verschiedenem Nickelgehalt, die nach den Oberflächen des Oktaeders gelagert sind. Selten folgen die Lamellen auch den Würfelflächen (F. RINNE)[2]) oder zwei Zonen des Rhombendodekaeders (P. KÄMMERER)[3]). Diese verschiedenen Gemengteile sind nach VON REICHENBACH:

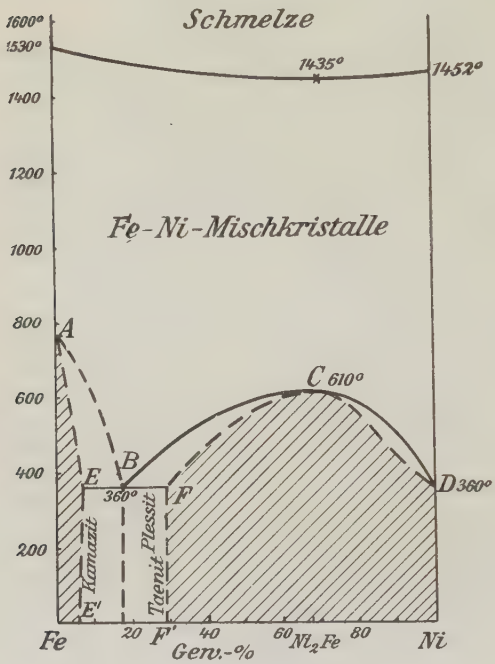


Fig. 130. System Fe-Ni (Meteoreisendiagramm).

1. Balkeneisen oder Kamazit, mit ca. 6,5 % Ni, entsprechend dem Namen die verschränkten Balken der WIDMANNSTÄTTENschen Figuren bildend;

2. Bandeisen oder Taenit, mit einem höheren Nickelgehalt (etwa 27 %, jedoch mit großen Schwankungen in den verschiedenen Angaben wohl infolge der schwierigen Isolierung[4]), härter und widerstandsfähiger gegen Ätzmittel und die Oxydation; als dünner Belag der Kamazitlamellen auftretend;

3. Fülleisen oder Plessit, ein inniges Gemenge von Kamazit und Taenit, das die Lücken zwischen den Kamazit-Taenit-Lamellen ausfüllt und 17—18 % Ni enthält.

---

[1]) Als Durchschnittszusammensetzung des Meteoreisens nach den in der Literatur vorhandenen Analysen gibt O. C. FARRINGTON (Field Mus. Nat. Hist. Geol. Ser. **3**, 1911, No. 9, 195; Ref. N. Jahrb. f. Min. **1912**, II, 353) an: 90,85 % Fe; 8,52 % Ni; 0,59 % Co; 0,17 % P; 0,04 % S; 0,03 % C; 0,02 % Cu; 0,01 % Cr; Summe 100,23 %.

[2]) F. RINNE, N. Jahrb. f. Min. **1910**, I, 115.

[3]) P. KÄMMERER, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 17, 261.

[4]) E. PFANN, Zeitschr. f. Metallk. **9**, 1917, 65—81. Über den Chemismus der Meteorite s. a. G. P. MERRILL, Proceed. Acad. Nat. Sc. **1**, 1915, 429.

Erst die metallographische Untersuchung brachte die Erklärung der eigenartigen Struktur des meteorischen Nickeleisens, und zwar durch die Erforschung der Gleichgewichte im System Eisen-Nickel. Geschmolzene Mischungen dieser beiden Metalle in beliebigen Verhältnissen erstarren zu einer lückenlosen Relhe von α-Mischkristallen, wenn auch der Zusammensetzung Ni_2Fe ein besonderer Punkt in dieser Reihe und zwar ein Minimum der Schmelzkurve entspricht[1]) (Fig. 130); diese Verbindung Ni_2Fe ist als Mineral in Sibirien, Neu-Seeland u. a. O. gefunden worden und trägt den Namen Awaruit.

Bei weiterer Abkühlung erfahren die Komponenten Umwandlungen, die sich auch in ihren Mischkristallen geltend machen. Für das Eisen gilt das Gleichgewichtsschema

$$\gamma\text{-Fe} \overset{768^0}{\rightleftarrows} \beta\text{-Fe} \overset{890^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Fe} \overset{1530^0}{\rightleftarrows} \text{Schmelze},$$

für Nickel entsprechend

$$\beta\text{-Ni} \overset{960^0}{\rightleftarrows} \alpha\text{-Ni} \overset{1452^0}{\rightleftarrows} \text{Schmelze}^2).$$

Alle drei Formen des Eisens sind regulär kristallisiert, sie unterscheiden sich jedoch durch ihre innere Struktur[3]). Das β-Eisen bezw. α-Eisen ist erheblich härter als das gewöhnliche γ-Eisen (W. Rosenhain)[4]), es kann aber nur bei Gegenwart von gelöstem Kohlenstoff (im Stahl) auf gewöhnliche Temperatur unterkühlt werden. Das β-Nickel entspricht dem γ-Eisen, das α-Nickel dem α-Eisen (F. Osmond und G. Cartaud)[5]). Nach R. Ruer und R. Klesper[6]) besitzt das Eisen noch einen weiteren umkehrbaren Umwandlungspunkt bei 1401°.

In den nickelreichen Mischkristallen, von etwa 30% Ni, zeigt sich die Umwandlung durch das scharf umkehrbare Verschwinden und Wiederauftreten der Magnetisierbarkeit, mit einem deutlichen Maximum der Temperatur bei der Zusammensetzung des Awaruits. Bei den eisenreichen Mischkristallen dagegen ist die Umwandlung großen Verzögerungen unterworfen. Das Verschwinden der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen erfolgt bei einer viel höheren Temperatur als deren Wiederkehr

---

[1]) R. Ruer und E. Schüz, Metallurgie **7**, 1910, 415. Die frühere Untersuchung des Systems durch W. Gürtler und G. Tammann (Zeitschr. f. anorg. Ch. **45**, 1905, 211) enthält Unstimmigkeiten.

[2]) Die Schmelzpunktangaben nach G. K. Burgess und R. Waltenberg, Bureau of Standards Washington, Zeitschr. f. anorg. Ch. **82**, 1913, 371. Für die Bezeichnungen vgl. S. 49. Für den Punkt $A_2 = 768^0$ beim Übergang von γ- in β-Eisen s. G. K. Burgess und H. Scott, Compt. rend. **163**, 1916, ferner R. Ruer und F. Goerens, Ferrum **13**, 1915, 130.

[3]) Arne Westgren, Jernkont. Ann. f. år. 1921, 401—430; Journ. of the Iron a. Steel Inst. 1921, **103**, I, 303—337; Engin. **111**, 1921, 731.

[4]) W. Rosenhain, Phys. Zeitschr. **11**, 1910, 1156.

[5]) F. Osmond und G. Cartaud, Compt. rend. **142**, 1906, 1530.

[6]) R. Ruer und R. Klesper, Ferrum **11**, 1914, 257; s. a. R. Ruer und F. Goerens, ebendort **3**, 1915/16, 1—6.

bei der Abkühlung. Man kann also nur annäherungsweise das Mittel dieser Temperaturen für das Gleichgewicht annehmen. Auch lassen sich die beiden Umwandlungen des Eisens in den eisenreichen Mischkristallen nicht mehr trennen. Aus dem magnetischen Verhalten der Eisen-Nickel-Legierungen leiteten F. OSMOND und G. CARTAUD[1]), nach einer brieflichen Mitteilung von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (Oktober 1900), das wahrscheinlichste Gleichgewichtsverhalten ab, wie es in Fig. 130 zum Ausdruck gebracht ist, und erklärten daraus die Meteoritenstruktur. In den Hexaedriten liegt lediglich ein an Nickel ungesättigter Kamazit vor (Feld AEE' Fe); Kamazitbalken neben Plessit sind an Nickel gesättigte γ-Eisenmischkristalle, während der Plessit das durch den Zerfall der α-Nickeleisenmischkristalle im festen Zustande gebildete „Dystektikum" darstellt. Die abnehmende Löslichkeit des Nickels im Kamazit bei fallender Temperatur bedingt eine Ausscheidung von nickelreichem Taenit aus dem Kamazit; und zwar entweder staubförmig verteilt in den Kamazitbalken oder bei ganz langsamer Abkühlung als einheitlicher dünner Belag der Zellenräume zwischen den Kamazitlamellen. Die genaue Zusammensetzung des Plessitpunktes B ist noch unbekannt, sie ist in Fig. 130 bei 17—18% Ni angenommen[2]). Meteoreisen mit Taenit als Erstausscheidung sind so gut wie nicht bekannt; allein das Eisen von San Christobal wäre hierhin zu rechnen, weil es primären Taenit enthält. Die Aufspaltung der einheitlichen Nickeleisenmischkristalle und damit die Ausbildung der Struktur der Meteoreisen findet bei etwa 360° statt.

Zur Prüfung der obigen Erklärung der Meteoreisenstruktur wären besonders zwei Fragen zu lösen: 1. ob man aus dem einheitlichen technischen Nickeleisen ein Produkt mit der Struktur der Meteoreisen künstlich darstellen kann; 2. ob Meteoreisen beim Erhitzen einheitlich wird wie das technische Nickeleisen.

Die erste Frage wurde von C. BENEDICKS[3]) durch sehr langsame Abkühlung eines aluminothermisch gewonnenen Nickeleisens mit 12% Ni und langandauernde Erhitzung auf 360° gelöst. Es entstand ein Produkt, das nicht nur deutlich oktaedrisch angeordnete Lamellensysteme, also eine den WIDMANNSTÄTTENschen Figuren entsprechende Struktur aufweist (was auch schon bei einer langsamen Abkühlung von kohlenstoffhaltigem Eisen oder Nickel der Fall ist), sondern insbesondere Plessit, als ein Gemenge zweier fester Phasen. Die erzeugte Struktur war mit derjenigen des Meteoreisens von N'Goureyma (Sudan) nahezu identisch.

Was nun die zweite Frage anbetrifft, so genügt schon eine tagelange Erhitzung auf 400—420° beim Meteoreisen[4]) oder beim künstlichen Nickeleisen mit Meteoriten-

---

[1]) F. OSMOND und G. CARTAUD, Compt. rend. **137**, 1903, 1057. Vgl. auch F. RINNE, N. Jahrb. f. Min. **1905**, I, 122; **1906**, II, 61; F. BERWERTH, Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 251.

[2]) Nach Untersuchungen von E. PFANN (Zeitschr. f. Metallk. **9**, 1917, 65) wird der Plessitpunkt bei 17—18% Ni anzusetzen sein, und der Taenit enthält nur 27% Nickel entgegen den früheren Annahmen von 25—40% Ni. In Fig. 130 ist das Resultat dieser neueren Arbeit berücksichtigt worden.

[3]) C. BENEDICKS, Verh. d. internation. Kongr. Düsseld. **1910**.

[4]) W. FRAENKEL und G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **60**, 1908, 428.

struktur (nach BENEDICKS), um diese Struktur merkbar zu ändern: es tritt eine Körnelung des Gefüges ein. Hierdurch wird also die Annahme von OSMOND und ROOZEBOOM, daß die Plessitlinie bei etwa 360° liegt, bestätigt. Bei starkem Glühen nimmt der Kamazit eine eigenartige „Fetzenstruktur" an, die auch bei nicht absichtlich erhitztem Meteoreisen oft beobachtet wird[1]) und als Erhitzungsphänomen bei dem Fluge des Aerolithen durch die Atmosphäre entsprechend gedeutet wird. Es wandert dabei der Taenit aus dem Plessitgemisch aus unter Vereinigung mit den großen Taenitlamellen[2]) (durch Sammelkristallisation s. S. 99). Indessen ist eine Überführung von Meteoreisen mit ausgesprochenen WIDMANNSTÄTTENschen Figuren in einheitliche α-Mischkristalle nach Art des technischen Nickeleisens durch Erhitzen im festen Zustande bislang noch nicht gelungen. Nach dem Umschmelzen freilich verhalten sich Meteoreisen und technisches Nickeleisen völlig gleich.

Eine Systematik der Meteoreisen auf Grund des Diagrammes Fig. 130 gab F. BERWERTH[3]). Auf Grund seiner Erfahrungen über die Einwirkungsgrenzen chemischer Agentien auf Mischkristalle kommt G. TAMMANN[4]) neuerdings zu der Anschauung, daß der Taenit gar keine besondere Phase im Zustandsdiagramme des Systems Fe—Ni ist, so wenig wie der Kamazit, sondern beide anomale Mischkristalle darstellen, speziell die Taenitblätter als nickelreiche Schlieren auftreten, geordnet nach den Ebenen des Oktaeders.

Das binäre System Fe-S

Magnetkies FeS kommt gelegentlich als anscheinend primär gebildetes Mineral der Magmengesteine vor. Die wechselnde chemische Zusammensetzung des Magnetkieses, bei dem man immer einen geringen Schwefelüberschuß gegenüber der der Formel FeS stöchiometrisch zukommenden Menge feststellte, ist des öfteren Gegenstand der Erörterung gewesen. Die Annahme, daß der Schwefel in fester Lösung im Eisensulfid vorhanden ist, behebt in der Tat alle ehemals erscheinenden Schwierigkeiten bei der Feststellung der chemischen Formel für den Magnetkies. Eine eingehende Untersuchung von E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW und J. JOHNSTON[5]) über die mineralischen Eisensulfide hat diese Auffassung sichergestellt. Als Höchstbetrag des gelösten Schwefels im künstlichen Magnetkies wurden 6% bei 600° bestimmt, was den Befunden an den natürlichen Vorkommnissen des Magnetkieses entspricht.

Der Schmelzpunkt der Verbindung FeS ließ sich nur annähernd zu 1170° feststellen, weil ein Zerfall der Verbindung bei hoher Temperatur in die Elemente stattfindet. Eine Umwandlung des Magnetkieses bei 320° verrät sich durch unstetige Änderung der thermischen Dilatation und des magnetischen Verhaltens[6]). Wichtig sind vor allem die Gleichgewichtsverhältnisse im Teilsystem Fe-FeS. Ferrosulfid kann bis 7% Eisen

[1]) F. BERWERTH, Sitzgs.-Ber. d. Wien. Akad. **114**, I, 1905, 343.
[2]) F. RINNE und H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min., Festband 1907, 252.
[3]) F. BERWERTN, Sitzgs.-Ber. d. Wien. Akad. **123**, I, 1914, 1047.
[4]) G. TAMMANN, Nachr. Ges. d. Wiss. Gött. **1918**, 258.
[5]) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW und J. JOHNSTON, Zeitschr. f. anorg. Ch. **76**, 1912, 201. Dort auch weitere Literaturangaben.
[6]) P. CHEVENARD, Compt. rend. **172**, 1921, 320—322.

in fester Lösung aufnehmen und zeigt dann eine umkehrbare Umwandlung bei 138°. Bei geringerem Eisengehalt wird die Umwandlungstemperatur (bezw. das Umwandlungsintervall der Mischkristalle) sowohl beim Erhitzen wie bei der Abkühlung erniedrigt, und es stellen sich mehr und mehr Verzögerungen ein, bis unterhalb von 5 % gelösten Eisens die Umwandlung wohl infolge Trägheit der Reaktion ausbleibt[1]); ein geringer Kohlenstoffgehalt sowohl im künstlichen wie im natürlichen Ferrosulfid (s. u. im meteorischen „Troilit") bringt die Umwandlung bei ca. 140° wieder scharf zum Vorschein. Eine kleine Menge von Kohlenstoff in fester Lösung scheint daher den gleichen Einfluß zu haben wie ein Eisengehalt von der angegebenen Größe. R. LOEBE und E. BECKER[2]) fanden noch eine zweite umkehrbare Umwandlung des Ferrosulfids bei 298°), die mit einer deutlichen Kontraktion bei der Abkühlung verbunden ist. ALLEN c. s. und die früheren Beobachter haben diese Umwandlung nicht angegeben.

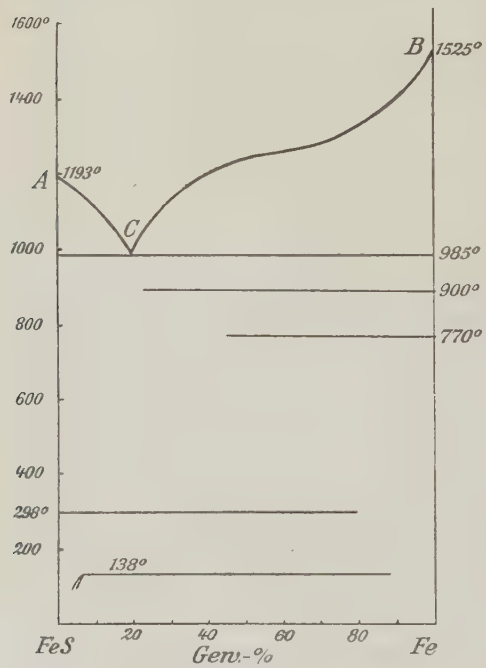


Fig. 131. System Fe-FeS (Troilitdiagramm).

Das meteoritische Eisensulfid als „Troilit" ist genetisch von besonderem Interesse. Er kommt einmal in würflig angeordneten Lamellen vor, welche zweifellos früher als die Struktur der WIDMANNSTÄTTENschen Figuren entstanden sind[3]), dann aber in oft einige Zentimeter großen Knollen, welche zusammen mit dem Nickeleisen völlig den Anblick einer erstarrten Emulsion bieten. Die Angabe von W. TREITSCHKE und G. TAMMANN[4]), daß Eisen und Schwefeleisen im flüssigen Zustande nur beschränkt mischbar sind, schien daher mit den Beobachtungen am Meteoreisen in bester Übereinstimmung. Die Untersuchung der genannten Autoren wurde aber mit Materialien ausgeführt, welche nicht völlig frei

[1]) F. RINNE und H. E. BOEKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **53**, 1907, 338. Die Angaben dieser Autoren werden von ALLEN c. s. bestätigt.

[2]) R. LOEBE und E. BECKER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **77**, 1912, 301.

[3]) F. RINNE, N. Jahrb. f. Min. **1905**, I, 157.

[4]) W. TREITSCHKE und G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **49**, 1906, 320; s. a. G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 283f.

von Eisenoxyd und Silikaten waren. Die genaue Untersuchung des Systems Fe-FeS durch R. LOEBE und E. BECKER (a. a. O.) hat jedoch gezeigt, daß diese Entmischung in der flüssigen Phase bei den reinen Komponenten nicht auftritt (Fig. 131). Allerdings weist die Ausscheidungskurve des Eisens eine eigentümliche S-Form auf, die auf eine Entmischung der flüssigen Phasen im unterkühlten Zustande hinweist[1]). Die Art des Vorkommens von Troilit im Meteoreisen macht es wahrscheinlich, daß die weiteren Komponenten desselben, vor allem das Nickel, die Ausscheidungslinie des Nickeleisens in das Gebiet der anzunehmenden Entmischung verschieben, und daß diese Entmischung daher dann als Gleichgewichtserscheinung auftreten müßte. Es müßte also das Dreistoffsystem Fe-Ni-S diese Frage entscheiden; doch ist es noch nicht untersucht worden. In dem von K. BORNEMANN[2]) untersuchten System Ni-NiS wurde keine Entmischung im flüssigen Zustande, dagegen ein verwickeltes Verhalten durch das Auftreten mehrerer Verbindungen, Mischkristalle und von Umwandlungen in den letzteren festgestellt. Jedenfalls wäre aber im Anschluß an die Untersuchung von W. TREITSCHKE und G. TAMMANN (s. o.) zu bedenken, daß in dem System Fe-FeS-Oxyd tatsächlich die auch in den natürlichen Vorkommnissen gefundene Mischungslücke in flüssigem Zustande auftritt.

Pyrit, FeS_2, hat sich zwar wahrscheinlich manchmal unmittelbar aus dem Magma ausgeschieden, seine hydatogene Bildung ist jedoch zum Verständnis für das Auftreten in der Natur ungleich wichtiger und der Eisenkies wird daher zusammen mit der zweiten monotropen Modifikation des Eisendisulfids, Markasit, erst später (Abschn. C, 2) besprochen werden.

Beim Erhitzen des Pyrits findet leicht Übergang in Magnetkies durch Dissoziation in diesen und Schwefeldampf statt, und diese Reaktion ist leicht umkehrbar. Die Bildung kontaktmetamorpher Magnetkieslagerstätten hängt damit wohl oft innig zusammen, und es wird daher beim Abschnitt über Mineralbildung durch Kontaktwirkung auf diese Verhältnisse zurückzukommen sein (Abschn. F).

Von Interesse ist noch das binäre System Fe-C wegen des Auftretens der Kristallart Fe_3C als Cohenit, welcher als Zementit bei der metallographischen Untersuchung der Eisen-Kohlenstofflegierungen besonders im weißen Roheisen eine außerordentlich wichtige Rolle spielt. Es sei diesbezüglich auf die einschlägige Literatur verwiesen[4]). Auch bezüglich der sonstigen Nebenbestandteile der Eisenmeteoriten liegen bereits zahlreiche physikalisch-chemische Erfahrungen vor, welche allerdings zu einem Teile zunächst noch nicht mit Rücksicht auf die Anwendung beim Meteoreisen gesammelt wurden,

[1]) Bei einer ähnlich verlaufenden Ausscheidungskurve im System Wasser-Salicylsäure konnte ALEXEJEFF (Ann. d. Phys. u. Ch. **21**, 1886, 306) die Entmischung der unterkühlten Schmelze nachweisen (vgl. S. 119f.), und eine Anzahl entsprechender Fälle fand E. H. BÜCHNER (Zeitschr. f. phys. Ch. **54**, 1906, 665) bei Systemen aus CO_2 und organischen Stoffen.

[2]) K. BORNEMANN, Metallurgie **7**, 1910, 667.

[3]) G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 244ff.; 1921, 236ff.

[4]) N. KONSTANTINOW, Zeitschr. f. anorg. Ch., **60**, 1909, 405; **66**, 1910, 209. Vgl. ferner H. LE CHATELIER und S. WOLOGDINE, Compt. rend. **149**, 1909, 709. Über Rhabdit (Fe_3P) aus Hochofeneisensäuen s. z. B. L. J. SPENCER, Engin. **105**, 1919, 735f.

sondern der metallographischen Literatur angehören, ein Gebiet, welches wir hier naturgemäß nur eben streifen dürfen, um nicht zu tief in die Betrachtung der nur accessorisch wichtigen Systeme einzudringen. So ist auch das binäre System Fe-P desgl. das System Ni-P von Bedeutung zur Klarstellung des Schreibersits $(Fe, Ni, Co)_3P$ in den Meteoriten.

c) Mineralische Dreistoffsysteme

Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 und SiO_2-Al_2O_3-FeO ist bis jetzt noch nicht näher bekannt. Nur ist anzunehmen, daß die Verbindung $2\,FeO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$ als Bestandteil der Cordierite auftritt (s. S. 218). Das Molekül $3\,FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ ist als Almandin in der Granatgruppe bekannt (s. weiter unten).

Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-MgO

Im ternären System SiO_2-Al_2O_3-MgO[1]) treten als stabile Kristallarten auf: Periklas, MgO; Korund, Al_2O_3; Tridymit und Christobalit, SiO_2; Forsterit, $2\,MgO \cdot SiO_2$; Klinoenstatit $MgO \cdot SiO_2$; Spinell, $MgO \cdot Al_2O_3$; Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; endlich als ternäre Verbindung $2\,MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$, ein Endglied der Cordieritreihe. Der Klinoenstatit erschien in den ternären Schmelzen im Gegensatz zu den binären nur selten verzwillingt, und oft in gleichen Proben nadelförmig, in Prismen oder Tafeln ausgebildet. Der cordieritartige ternäre Körper ähnelt einem ehedem von J. Morozewicz gewonnenen künstlichen cordieritartigen Produkt. Bemerkenswert ist, daß der Spinell nicht ganz rein aus der ternären Schmelze kristallisiert, sondern etwas SiO_2 und Al_2O_3 in fester Lösung aufnimmt. Als inkongruent schmelzende Verbindungen sind zu nennen: der Klinoenstatit und der Cordierit; die übrigen binären Verbindungen schmelzen kongruent. Die Grenzkurven 2 bis 3 und 1 bis 5 in Fig. 132 besitzen flache Maxima der Temperatur. Ternäre Eutektika seien in folgender Übersichtstabelle der invarianten ternären Punkte als E gekennzeichnet.

Zusammensetzung	1E	2	3	4	5E?	6E	7
MgO	20,3	10,0	16,1	25,7	25,0	56,0	15,2
Al_2O_3	18,3	23,5	34,8	22,8	21,0	16,0	42,0
SiO_2	61,4	66,5	49,1	51,5	54,0	28,0	42,8
Temperatur $^0C \pm 5^0$	1345	1425	1460	1370	1360	1700[2])	1575
Kristallarten im Gleichgewicht	Klinoenstatit + SiO_2 + Cordierit	SiO_2 + Sillimanit + Cordierit	Cordierit + Sillimanit + Spinell	Spinell + Cordierit + Forsterit	Forsterit + Klinoenstatit + Cordierit	Forsterit + Periklas + Spinell	Corderit + Spinell + Sillimanit

[1]) G. A. Rankin und H. E. Merwin, Amer. Journ. of Sc. [4] **45**, 1918, 301—325.
[2]) Optisch pyrometrisch gemessen.

Flächenreiche Kristalle der Cordieritart erhielt man am besten aus Schmelzen, in welchen diese oder Sillimanit die primäre Ausscheidung darstellen. Es sind kurze sechsseitige Prismen mit basaler Endigung und negativem Charakter der Längsrichtung. Der Prismenwinkel ist ca. 120°, die basalen Endigungen geben ein fast einachsiges oder wirklich einachsiges konoskopisches Bild. Aus Schmelzen mit 66% SiO_2 ergaben sich Kristalle mit $\alpha = 1{,}519$; $\gamma = \beta = 1{,}522$; aus Schmelzen mit 55% SiO_2 solche mit $\alpha = 1{,}524$; $\beta = \gamma = 1{,}528 \pm 0{,}002$. Die Veränderlichkeit der optischen Konstanten deutet auf eine isomorphe Mischbarkeit mit anderen Bestandteilen der Schmelze hin; die Doppelbrechung beträgt 0,003—0,004. Die Kristalle haben auch merkwürdigerweise geringere Lichtbrechung als die Gläser von gleicher Zusammensetzung.

Läßt man Gläser von der Zusammensetzung dieses Cordieritmoleküls bei 900° kristallisieren, so bildet sich zuerst eine instabile μ-Modifikation bei 900° oder weniger

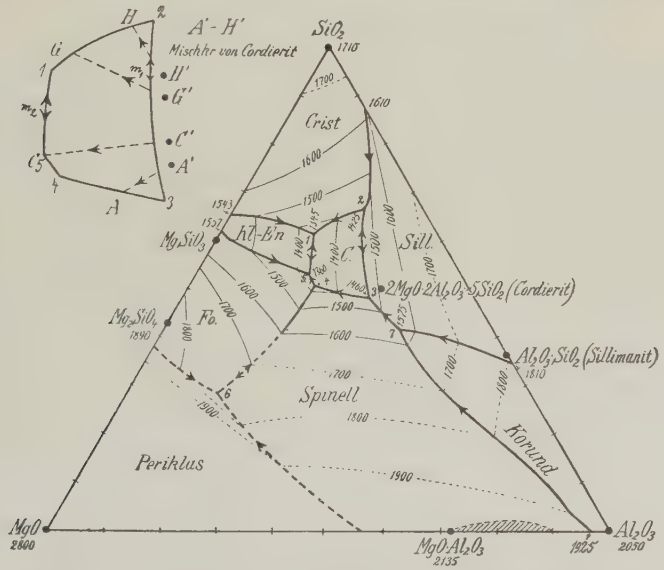


Fig. 132. Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-MgO (nach MERWIN und RANKIN).

(feine radialstrahlige Fasern) welche bei 925—1150° in die normale (α-) Modifikation des Cordierits übergeht. Diese μ-Form scheint innerhalb weiterer Grenzen der Zusammensetzung als homogene Kristallart vorzukommen, als die bei höheren Temperaturen stabile Form. Die Brechungsindizes der Aggregate der μ-Form nehmen mit zunehmendem SiO_2-Gehalt ab, bei 68% SiO_2: 1,535; bei 40% SiO_2: 1,560. Für die stabile Form gilt entsprechend 1,515 bei 64% SiO_2; 1,540 bei 44% SiO_2. Es gelingt nicht, die α-Form durch thermische Exposition auf Temperaturen unterhalb ihrer Bildung in die μ-Kristallart überzuführen. Die Temperatur, bei der umgekehrt der Übergang $\mu \rightarrow \alpha$ merkbare Geschwindigkeit erreicht, steigt bei einer Zunahme um 30% SiO_2 in der Zusammensetzung der Ausgangssubstanz um ca. 100° an.

Es ist anzunehmen, daß die Cordierit-Kristallart innerhalb der Grenzen $MgO : Al_2O_3 : SiO_2 = 1:1:3$ und $= 2:2:5$ variable Zusammensetzung hat durch Bildung von festen Lösungen. Es müssen daher streng genommen die Kristallisationsbahnen im Felde des Cordierits nicht gerade Linien sein, welche von einem bestimmten Punkte einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung ausstrahlen, sondern Kurven, die sich von einer Reihe von Punkten (A' C' G' H' in Fig. 132) ergeben; die Maxima m_1 und m_2 auf den Grenzkurven müssen sehr flach ausfallen.

Die natürlichen unzersetzten Kristalle von Cordierit zeigen teilweise einen geringen Gehalt an H_2O, meist etwa 2—3% [1]; andere dagegen sind wieder völlig oder fast wasserfrei [2]. Nach Abzug dieses Wassergehaltes nähern sie sich alle der Formel $2\,(Mg, Fe)O \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$. Ein bei 1440° geschmolzener natürlicher Cordierit lieferte Sillimanit und Glas; ein wasserhaltiger Cordierit, auf 600° nur 5 Minuten erhitzt, änderte seinen mittleren Brechungsindex um — 0,010.

Die isomorphe Vertretung des MgO in dem Cordierit durch FeO verändert wahrscheinlich den Charakter des ternären Systems nicht unerheblich; so dürfte wohl das Cordieritfeld bei starkem Vorherrschen des Eisenoxyduls verschwinden, so daß dann das Feld des Korundes mit dem des Orthosilikates zusammenstößt.

Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-CaO

Die Gleichgewichte in diesem sehr wichtigen System wurden von G. A. Rankin [3] nach der statischen Methode festgestellt: daneben kamen auch öfters Erhitzungskurven zur Anwendung. Mischkristalle treten im System SiO_2-Al_2O_3-CaO nicht auf, abgesehen von der Fähigkeit der Kristallart $CaO \cdot SiO_2$, etwa 2% der Komponenten SiO_2 und CaO in fester Lösung aufzunehmen (vgl. S. 193). Hierdurch wechselt die Temperatur für die Umwandlung Wollastonit $\rightleftarrows$ Pseudowollastonit zwischen 1210° (für einen Überschuß an SiO_2) und 1155°. Auch die Temperatur der Umwandlung β-$2\,CaO \cdot SiO_2 \rightleftarrows \alpha$-$2\,CaO \cdot SiO_2$ ist etwas variabel.

Fig. 133 zeigt das von Rankin erhaltene Schmelzdiagramm mit Eintragung der Isothermen von 100 zu 100°. Es treten nur zwei ternäre Verbindungen mit kongruenten Schmelzpunkten auf:

Anorthit, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, schmelzend bei 1550°, und Gehlenit, $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, schmelzend bei 1590° (eine gehlenitartige Kristallart, genauer ausgedrückt).

Eine dritte schlecht definierte ternäre Verbindung $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ zerfällt vor dem Schmelzen und tritt auch im ternären System nirgends als primäre Phase in die Erscheinung. Acht Durchschnitte durch das ternäre Diagramm verhalten sich wie binäre Teilsysteme.

Es sind dies die folgenden: SiO_2-$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$; $CaO \cdot SiO_2$-$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$-$Al_2O_3$; $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$-$2\,CaO \cdot SiO_2$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$-$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$-$3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$; $2\,CaO \cdot SiO_2$-$5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ und $CaO \cdot SiO_2$-$CaO \cdot Al_2O_3$; letzteres mit dem Maximum der kongruent schmelzenden Verbindung $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

---

[1] Vgl. O. C. Farrington, Amer. Journ. of Sc. [3] **43**, 1892, 13—16; siehe auch F. Zambonini, Zeitschr. f. Krist. **49**, 1911, 84.

[2] L. Oppenheimer, Verhdl. Heidelb. Naturhistor.-mediz. Ver., N. F., **13**, 1914, 257. H. Bücking, N. Jahrb. f. Min. **1901**, I, 72.

[3] A. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 213—296; Berichtigungen siehe ebendort **93**, 1915, 327 f. Eine vorläufige Mitteilung ebendort **77**, 1911, 19 ist damit aufgehoben. Die optischen Untersuchungen führte F. E. Wright aus.

Die Eutektika dieser Durchschnitte sind nach der GIBBS-VAN RYN VAN ALKEMADE-schen Beziehung (S. 130) zugleich Temperaturmaxima der zugehörigen Grenzkurven im ternären Diagramm.

Reiner künstlicher Anorthit schmilzt bei $1550^0 \pm 2^0$; in den Abschreckungspräparaten tritt er entweder in Leistenform mit Verlängerung nach der Kante [100] auf oder tafelförmig nach dem seitlichen Pinakoid (010). Besonders bezeichnend ist die polysynthetische Verzwillingung nach dem Albitgesetz.

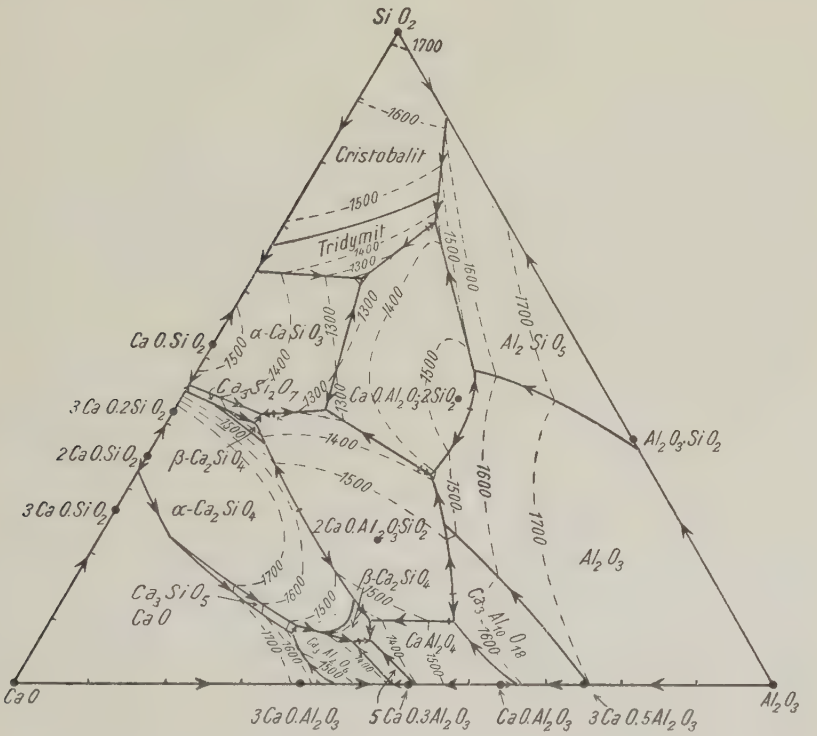


Fig. 133. Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-CaO (nach RANKIN).

Der als Gehlenit hier kurz bezeichnete Körper[1]) von der Zusammensetzung $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ schmilzt kongruent bei $1590^0 \pm 2^0$. Er kristallisiert in glasklaren, oft ausgesprochen gelbgefärbten Individuen von tetragonaler Symmetrie, basaler Spaltbarkeit, mit muscheligem Bruch, Härte etwa 6. Schwach doppelbrechend, gewöhnlich mit Interferenzfarben der ersten Ordnung.

Die Verbindung $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ist bei ihrem Schmelzpunkt instabil (s. o.); sie zerfällt vielmehr bei $1335^0 \pm 5^0$ in $2\,CaO \cdot SiO_2$ und $CaO \cdot Al_2O_3$. Die Homogenität ist meist nur schwer nachzuweisen,

[1]) W. T. SCHALLER (U. S. Geol. Surv. Bull. **610**, 1916, 106) bezeichnet dieses Molekül als Velardeñit (vgl. F. W. CLARKE, Am. Journ. of Sc. [4] **43**, 1917, 76).

gewöhnlich mikro- bis kryptokristallin, überlappende Fasern oder Körnchen, oft auch skelettartig.

E. JAENECKE[1]) hat noch eine ternäre Verbindung $8\,CaO \cdot 2\,Al_2O_3\,SiO_2$ angegeben, welche dem in den Portlandzementklinkern auftretenden „Alit" entsprechen soll. Er betont, daß in dem von RANKIN angegebenen Zustandsdiagramm Schmelzen aus dem Konzentrationsgebiete dieser Verbindung nicht berücksichtigt worden sind. Die früheren Untersuchungen von RANKIN über die genannte Kristallart verliefen indessen mit dem Ergebnis, daß eine entsprechende Schmelze unter 1404° ein Gemenge von $3\,CaO \cdot SiO_2$, $2\,CaO \cdot SiO_2$ und $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ liefert[2]).

Mineralogisch ist es von großer Bedeutung, daß in dem ternären Zustandsdiagramm nach RANKIN die Kristallart $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ fehlt, welche in der Natur als Grossular uns begegnet. Der Granat ist ein typisches Beispiel inkongruenter Schmelzung; seine Entstehung ist aus dem ternären Diagramm noch nicht zu verstehen. Der darstellende Punkt des Grossulars läge in Fig. 133 zwischen demjenigen des Anorthits und des Calciumorthosilikats.

Ternäre Verbindungen des Systems SiO_2-Al_2O_3-CaO

Zusammensetzung	Kristallsystem	Kristallhabitus	Spaltbarkeit	Dichte	Optische Orientierung	Lichtbrechung α β γ	Opt. Char.	Achsenwinkel	Bemerkungen
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Anorthit	triklin	Leisten, Tafeln	gut nach (001) und (010)	2,765	Auslöschungsschiefe auf (001) = −35°	1,576 1,585 1,589 Doppelbrechung 0,013	—	groß	Polysynthetische Zwillingsbildung nach (010)
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ Gehlenit	tetragonal	Körner	deutlich nach (001)	3,038	$c = \alpha$	1,658 | 1,669 Doppelbrechung schwach	—	einachsig	Leicht kristallisierend
$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	vielleicht rhombisch	Fasern			Längsrichtung $= \gamma$	1,675 | 1,685 Doppelbrechung ca. 0,01	+	groß	Feinfaserige Aggregate, Achsenebene// Längsrichtung

[1]) E. JAENECKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **93**, 1915, 271; dort auch weitere Literatur.
[2]) G. A. RANKIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **75**, 1912, 63.

Formel	Zusammensetzung in Gew.-% CaO	Al_2O_3	SiO_2	Art des Schmelz- oder Zerfallsgleichgewichts	Temperatur in ° C.
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	20,09	36,63	43,28	Kongruentes Schmelzen	1550 ± 2
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	40,83	37,19	21,98	Kongruentes Schmelzen	1590 ± 2
$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	50,9	30,9	18,2	Dissoziation in β-$2\,CaO \cdot SiO_2$ und $CaO \cdot Al_2O_3$	1335 ± 5

Ternäre invariante Punkte

Kristallphasen im Gleichgewicht	Zusammensetzung in Gew.-% CaO	Al_2O_3	SiO_2	Temperatur in ° C.
a) Ternäre Eutektika				
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + SiO_2 + \alpha$-$CaO \cdot SiO_2$	23,25	14,75	62	1170 ± 5
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2$	9,8	19,8	70,4	1345 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 + \alpha$-$CaO \cdot SiO_2$	47,2	11,8	41	1310 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$	37,5	53,25	9,25	1505 ± 5
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + \alpha$-$CaO \cdot SiO_2$	38	20	42	1265 ± 5
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_3 + 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	29,2	39	31,8	1380 ± 5
β-$2\,CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$	49,5	43,7	6,8	1335 ± 5
β-$2\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3 + 5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$	52	41,2	6,8	1335 ± 5
b) Sinkende Gabelung				
$CaO + \alpha$-$2\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot SiO_2$	68,4	9,2	22,4	1900 ± 20
c) Steigende Gabelungen				
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + Al_2O_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_2$	15,6	36,5	47,9	1512 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + \beta$-$2\,CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3$	48,3	42	9,7	1380 ± 5
$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 + \beta$-$2\,CaO \cdot SiO_2$	48,2	11,9	39,9	1335 ± 5
$3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3 + 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + Al_2O_3$	31,2	44,5	24,3	1475 ± 5
$3\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3 + \alpha$-$2\,CaO \cdot SiO_2$	58,2	33	8,7	1455 ± 5
$CaO + 3\,CaO \cdot SiO_2 + 3\,CaO \cdot Al_2O_3$	59,7	32,8	7,5	1470 ± 5

Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-K_2O

Das außerordentlich wichtige System SiO_2-Al_2O_3-K_2O hat bis jetzt noch keine systematische Bearbeitung erfahren, so sehr notwendig dies auch zur Klärung des Verhältnisses des Kalifeldspates und des Leucits zu den Schmelzlösungen dieses Systems wäre. Eine direkte Untersuchung des ternären Systems ist indessen nur sehr schwer ausführbar, weil die alkalihaltigen Schmelzen auch bei langsamer Abkühlung nicht kristallisieren, sondern glasig erstarren und auch bei teilweiser Kristallisation doch nicht dafür Gewähr bieten, daß sich auch wirkliche Gleichgewichte ausgebildet haben. Hier wird wohl nur das Heranziehen von Kristallisatoren, wie Wolframsäure oder Vanadinsäure bezw. ihrer Salze, oder noch besser die Verwendung flüchtiger Mineralisatoren unter höheren Drucken eine Entzifferung der vorliegenden Gleichgewichtsbedingungen

ermöglichen. Man darf aber hoffen, daß auch die Systeme mit geringer Kristallisationsfähigkeit unter Bedingungen, welche dem Naturvorkommen einigermaßen entsprechen, in nicht allzu ferner Zeit eine genaue Bearbeitung erfahren werden.

Es wird von Vorteil sein, die Betrachtung des so wichtigen Systems SiO_2-Al_2O_3-K_2O in die Besprechung der Einstoffteilsysteme Orthoklas, Leucit, Kaliophilit zu sondern und daran anschließend das binäre Teilsystem SiO_2-Orthoklas zu gliedern.

1. Kalifeldspat $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$. Nach den statistischen Berechnungen von F. W. CLARKE[1]) besteht ca. 60% der gesamten Menge von Mineralien in den Eruptivgesteinen, die uns zugänglich an der Erdoberfläche begegnen, aus Feldspat. Das physikalisch-chemische Verhalten dieser Mineralgruppe beansprucht daher unser größtes Interesse. Leider sind nun gerade die Vertreter der Feldspatgruppe mit Ausnahme der basischen Glieder durch große Trägheit der Reaktionen gekennzeichnet, so daß es nicht möglich ist, die Gleichgewichte unmittelbar ohne Flußmittel zu bestimmen.

a) Orthoklas, Adular und Sanidin. Beim Kalifeldspat unterscheidet man hauptsächlich die folgenden Varietäten:

Gemeiner Orthoklas, meist undurchsichtig, oft rot gefärbt, als wesentlicher Gemengteil vieler Tiefen- und älterer Oberflächengesteine (Granit, Syenit, Porphyr);

Adular, weiß oder licht gefärbt, gut kristallisiert auf Hohlräumen kristalliner Schiefer und in Granitdrusen, besonders in den Alpen.

Sanidin, oft glasig durchsichtig, in jüngeren (tertiären und nachtertiären) Oberflächengesteinen.

Der Schmelzpunkt des Kalifeldspats ist vordem nur annähernd zu etwa 1200° festgestellt worden[2]), weil das Schmelzen nur sehr langsam vor sich geht und immer Überhitzung stattfindet (s. S. 26f.). Genaue Schmelzpunktsbestimmungen an chemisch reinem Orthoklas wurden noch nicht ausgeführt. Der allerdings stets etwas Albitmolekül enthaltende Adular vom St. Gotthard zeigt nach der optischen Bestimmung von R. NACKEN[3]) die ersten deutlichen Anzeichen des Schmelzens bei 1200°, Sanidin vom Laacher See bei 1212°. Die Abkühlung der Schmelzen ergab immer nur Glas; Kristalle von Orthoklas können jedoch aus Schmelzen wie Alkali-Phosphat, Wolframat oder -Vanadinat, auch aus Wolframsäure WoO_3 künstlich dargestellt werden (nach HAUTEFEUILLE), ebenfalls durch Einwirkung von überhitztem Wasser auf Glas (nach FOUQUÉ und MICHEL-LÉVY). Pneumatolytische Bildungen von Orthoklas aus fluorhaltigen Dämpfen hat man in Hochöfen wiederholt beobachtet. Die

[1]) F. W. CLARKE, The Data of Geochemistry, Washington 1911, 31.
[2]) Vgl. A. L. DAY und R. B. SOSMAN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 9.
[3]) R. NACKEN, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 328.

Kristallisationswärme des Orthoklas wurde von MULERT (s. S. 74)[1]) zu 99,8 cal/g bestimmt; im Verein mit den Messungen der spezifischen Wärme des kristallisierten Orthoklas und des Orthoklas-Glases nach P. W. WHITE[2]) könnte man nach dem NERNSTschen Wärmetheorem das A-U-Diagramm konstruieren, doch ergeben sich durch die Unsicherheit der Bestimmung der spezifischen Wärme bei den allertiefsten Temperaturen große Unzuträglichkeiten, müßte man doch auf eine Schmelztemperatur von 4000° statt 1200° kommen.

Bislang hatte man nach den Angaben von DAY und ALLEN den Schmelzpunkt des Orthoklases bei ca. 1200° als kongruent angenommen. MOREY und BOWEN[3]) beobachteten bei wochenlanger Exposition von künstlichen reinsten (hydrothermal erhaltenen) Orthoklaspräparaten indessen bei 1200° eine außerordentlich feine Gitterstruktur in dem entstehenden Glase (von der Lichtbrechung 1,485), welche bei zunehmender Expositionstemperatur gröber wird und schließlich in ganz deutliche reguläre Skelette von Leucit übergeht. Bei Temperaturen über 1400° kristallisieren schließlich rundliche Aggregate von Leucit, mit stärker doppelbrechenden Spannungshöfen in dem umgebenden Glase, verursacht durch den 2%o betragenden Volumeffekt bei der Umwandlung des α-Leucits in die β-Modifikation während der Abkühlung (s. S. 60f.).

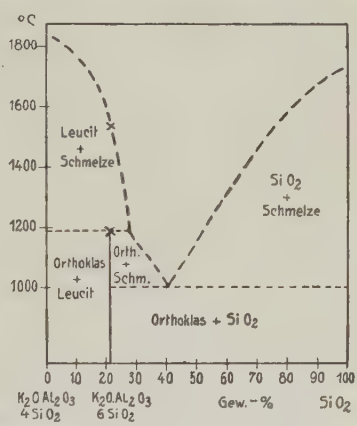


Fig. 134.
Die inkongruente Schmelzung von Kalifeldspat (nach MOREY-BOWEN).

Das Vorhandensein von etwas Albitmolekül in natürlichem Orthoklas erniedrigt die Gleichgewichtstemperatur (1170°) ein wenig. Die vollständige Verflüssigung tritt beim künstlichen reinsten Orthoklas erst bei 1530° ein; das Schmelzintervall beträgt also nicht weniger als 360°. Die Gleichgewichte wurden von beiden Seiten durch statische Versuche erreicht, stellen sich aber von 1500° an rascher ein. Das Zustandsdiagramm entspricht dem Schema der Fig. 134, die Ausarbeitung des vollständigen Diagramms begegnet noch großen Schwierigkeiten.

Die inkongruente Schmelzung des Kalifeldspats ist für die petrogenetische Forschung von großer Bedeutung; insbesondere zeigt die Betrachtung der bei fraktionierter Kristallisation eintretenden Verhältnisse wichtige Perspektiven auf die Entstehung der Gesteine mit Feldspat und mit Feldspatvertretern. Umhüllung der primären Leucitkristalle oder eine gravitative Kristallisationsdifferentiation derselben führt zu einer

[1]) O. MULERT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **75**, 1912, 198.
[2]) P. W. WHITE, Amer. Journ. of Sc. [4] **28**, 1909, 334.
[3]) G. W. MOREY und N. L. BOWEN, The Melting of Potash Feldspar (Amer. Journ. of. Sc. [5] **4**, 1922, 1—21).

späteren Kristallisation der Restschmelze zu einem Quarz-Feldspat-Gestein. Die Erstausscheidung von Leucit ist also bei allen Orthoklas-reichen Magmen zu erwarten, sofern diese nicht gerade von vornherein reich an SiO_2 ausgebildet sind.

Solche Erstausscheidungen von Leucit (Pseudoleucit) zeigt nach HUSSAK (N. Jahrb. f. Min. **1900**, I, 27) tatsächlich ein Leucitgranitporphyr von Brasilien. Desgleichen erwähnt W. CROSS einen Gesteinstypus, in dem Leucitkristalle in einer SiO_2-reichen Glasgrundmasse liegen. (Amer. Journ. of Sc. [4] **4**, 1897, 122, 132, aus Wyoming).

Eine vorzügliche Bestätigung der Folgerungen aus dem Diagramm erblickt BOWEN in den Gesteinen vom Loch Borolan, Schottland. Nach SHAND (Transact. Edinb. Geol. Soc. **9**, III, 1909, 202; V, 1910, 376) lagert dort über einem ultrabasischen Gestein der typische Borolanit mit Pseudoleucit-Einsprenglingen, sowie die Melanitsyenite, in denen die Feldspatvertreter herrschen, dann folgt nach oben eine Zone von Quarz-freien Syeniten und zu oberst Nordmarkit mit 12% Quarz bezw. noch Quarz-reichere Typen. Es ist hier ein großartiges Beispiel für die fraktionierte Kristallisation unter gravitativen Einflüssen gegeben, welche zu einer Erstausscheidung von Leucit führte, während die leichteren Schmelzreste im Hangenden zu dem quarzhaltigen Gesteine erstarrten. —

Umwandlungen (Modifikationsänderungen) sind bei dem Kalifeldspat wie auch bei den übrigen Feldspäten nicht wahrgenommen worden[1]).

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem gemeinen Orthoklas (einschließlich dem Adular) und dem Sanidin zeigt sich im optischen Verhalten beider Varietäten. Erhitzt man Orthoklas auf etwa 400°, so verkleinert sich der Winkel der optischen Achsen in der Ebene $\perp$(010) und geht durch Null zu Werten in (010) über. Bei der Abkühlung findet die umgekehrte Veränderung statt. Wird der Orthoklas jedoch einige Zeit auf Rotglut exponiert, so behält er auch nach der Abkühlung einen abnorm kleinen Achsenwinkel bei. Nun zeigt der Sanidin aus den jungen Oberflächengesteinen wie Liparit und Trachyt durchweg einen sehr kleinen Achsenwinkel, bald in einer Ebene $\perp$(010) mit horizontaler Achsendispersion, bald in (010) mit geneigter Achsendispersion. Er gleicht in dieser Beziehung also dem erhitzten Orthoklas bezw. Adular, mit welchem der Sanidin auch in dem sonstigen chemischen oder physikalischen Verhalten übereinstimmt. Die langen Zeiten, welche seit der Eruption jener Gesteine verflossen sind, scheinen somit nicht ausgereicht zu haben, um das molekulare Gleichgewicht und damit das normale optische Verhalten des Feldspats sich ausbilden zu lassen.

In vielen Orthoklaskristallen sind orientierte Blättchen von Eisenglanz eingelagert. Höchstwahrscheinlich liegt hier eine sekundäre Einlagerungsbildung in dem Inneren der Kristalle vor, welche auf das Bestehen einer festen Lösung bei hoher Temperatur, also bei den Temperaturen des sie erzeugenden Schmelzflusses schließen läßt[2]).

Das Kalium im Orthoklas ist bisweilen durch Rubidium und Caesium in wägbaren Mengen isomorph vertreten[3]).

b) Mikroklin. Die Beziehung des triklinen Mikroklins (mit einer Auslöschungsschiefe auf der Basis gegen die Spur von (010) von 15 bis 17°) zum monoklinen Orthoklas ist noch nicht völlig geklärt. Nach E. MÄKINEN[4]) ist der Übergang von Orthoklas in Mikroklin ein säkularer Prozeß, man hat indessen keinerlei Anhaltspunkte dafür, daraus ein monotropes Verhältnis zwischen den beiden Körpern zueinander

---

[1]) Nach E. MÄKINEN (Geol. Fören. Förhdl. **39**, 1917, 121) ist der Adular als eine metastabile Modifikation zu verstehen.

[2]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **84**, 1913, 51.

[3]) W. WERNADSKY, Bull. Acad. St. Petersb. **1909**, 163.

[4]) E. MÄKINEN, Geol. Fören. Förhdl. **39**, 1917, 121.

anzunehmen. Die Übereinstimmung der Dichte und des sonstigen physikalischen und chemischen Verhaltens macht es wahrscheinlich, daß beide in physikalisch-chemischem Sinne als gleich angenommen werden müssen, um so mehr als es im Lamellenaufbau des Mikroklins oft Stellen gibt, welche so fein gefügt sind, daß sie mikroskopisch nicht mehr aufgelöst werden können und einheitlich gerade auslöschen. Dagegen spricht wieder die sehr erhebliche Differenz der Bildungswärme von $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ in der Form des Adulars und des Mikroklins (s. S. 74), welche doch auf eine Verschiedenheit der beiden Kristallarten schließen ließe. Die Übereinstimmung des röntgenographischen Bildes beider Feldspäte wurde von A. HADDING[1]) festgestellt. Trifft die Annahme der Wesensgleichheit für beide Kalifeldspäte zu, so wäre der Orthoklas nur ein submikroskopisch fein verzwillingter Mikroklin; man bezeichnet nach dem Vorgange von P. GROTH[2]) eine solche Beziehung zwischen zwei Kristallarten, von denen die eine nur die grobverzwillingte Spielart der anderen feingefügten ist, als Polysymmetrie (vgl. die Beziehungen zwischen Enstatit und Klinoenstatit, S. 190).

Von Wichtigkeit ist der Befund von E. MÄKINEN, daß der Mikroklin im Gegensatz zu bislang üblichen Annahmen durchaus nicht etwa viel seltener auftritt als der Orthoklas; hoher Druck scheint die Bildung des Mikroklins zu begünstigen, in den Tiefengesteinen ist er jedenfalls häufiger ausgebildet, fehlt aber völlig den Oberflächengesteinen.

Man hat geglaubt, kleine chemische Unterschiede zwischen Mikroklin und Orthoklas nachweisen zu können. So fand P. BARBIER[3]) im Orthoklas stets Lithium oder Rubidium oder beides, während im Mikroklin diese Nebenbestandteile fehlten. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß der Li- oder Rb-Gehalt nur die submikroskopische Lamellenbildung im Orthoklas befördert und daher bloß einen scheinbaren Unterschied zwischen Mikroklin und Orthoklas darstellt. Auch fand WERNADSKY[4]) im bekannten Mikroklin vom Ilmengebirge (Amazonenstein) den hohen Gehalt von 3,12 % Rb_2O.

2. Leucit $\cdot$ $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$.

Natürlicher Leucit ist ein Kalium-Alumosilikat mit teilweisem Ersatz des Kaliums durch Natrium entsprechend der Formel $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$. Besonders hervorzuheben ist die umkehrbare Umwandlung des rhombisch-pseudoregulären β-Leucits in den wirklich regulären α-Leucit, deren Temperatur nach C. KLEIN (1897) zu ca. 560° angenommen wurde, nach neueren thermogoniometrischen Untersuchungen von R. GROSSMANN[5]) aber bei 620° liegt. Diese Abweichung erklärt sich einmal

[1]) A. HADDING, Lunds Univers. Årskr. N. F. Avd. II, **14**, 1918, No. 23.

[2]) P. GROTH, Einleitg. in die Chem. Krist. 1905, S. 4; s. a. A. L. VAN DER VEEN, Chem. Weekbl. **14**, 1917, 508.

[3]) P. BARBIER, Bull. Soc. franç. de Min. **31**, 1908, 152; **34**, 1911, 117 (Entgegnung der Kritik von W. WERNADSKY und E. REVUTSKY).

[4]) W. WERNADSKY, Bull. soc. franç. de Min. **36**, 1913, 258.

[5]) R. GROSSMANN, Dissert. Leipzig, 1917, 54.

durch die Ungenauigkeit der älteren Temperaturmessung, dann aber auch durch die etwas schwankende Zusammensetzung des natürlichen Leucits, als eines Mischkristalls von Kalium- und Natrium-Alumosilikat. Die Änderung der Brechungsindices in der Nähe des Umwandlungspunktes ist S. 58 besprochen, die thermogoniometrische Bestimmung derselben S. 60.

Der Schmelzpunkt des reinen Leucits ist noch nicht genau ermittelt worden, obgleich die Verbindung aus trockenen Schmelzen rein und kristallisiert erhalten werden kann. Jedenfalls liegt ihr Schmelzpunkt noch höher als derjenige des Platins, bei ca. 1860° (vgl. MOREY und BOWEN s. o.). Nach seinem natürlichen Auftreten ist der Leucit als ein typischer „Feldspatvertreter" anzusehen; als „Feldspatvertreter" wird eine Gruppe von wasserfreien Alkali- und Calcium-Alumosilikaten (z. T. mit einem Gehalt an Cl oder SO_4 im Sodalith usw.) bezeichnet, die sich sowohl chemisch wie auch im petrographischen Vorkommen eng an die Feldspäte anschließt.

Auffallend ist das Fehlen oder wenigstens das sehr starke Zurücktreten des Leucits in den Tiefengesteinen, während er in quarzfreien Oberflächengesteinen häufig ist. Es könnte hier etwa der Fall eines allseitig begrenzten Existenzfeldes für den Leucit vorliegen, wie man es z. B. beim Schwefel und beim Ammoniumnitrat (vgl. S. 64) tatsächlich beobachtet hat.

3. Kaliophilit = Phacelit $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Der Kaliophilit ist als vulkanisches Sublimationsprodukt vom Vesuv bekannt.

Der Kaliophilit schmilzt erst bei einer so hohen Temperatur (nach Angaben von N. L. BOWEN)[1]), daß eine Verflüchtigung des Kalis bereits beim Sintern eines dem Mineral entsprechenden Gemisches eintritt. Leichter gelingt es, ein Glas von der Zusammensetzung des Kaliophilits durch Sintern bei niederer Temperatur und darauf folgendes rasches Erhitzen im Iridiumofen zu erhalten. Es entglast zu einer dem natürlichen Kaliophilit ähnlichen Kristallart, welche hexagonale Symmetrie besitzt, $\varepsilon = 1{,}527 \pm 0{,}002$; $\omega = 1{,}532 \pm 0{,}002$, optisch negativ. Bei 1300° erhält man gute Kristalle, wenn Kaliumwolframat als Flußmittel verwendet wird. Kleine Kristalle des Minerals stellte G. W. MOREY[2]) auf hydrothermalem Wege dar. Läßt man das Kaliophilitglas bei niederer Temperatur (etwa 800° bei Anwendung von K_2WoO_4) entglasen, so erhält man fast nur Leucit; zur Bildung des Kaliophilits sind etwa 1300° erforderlich.

In den im Iridiumofen erhitzten Proben fand sich noch eine zweite rhombische polysynthetische Form der Kristallart $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, welche im polarisierten Lichte einen hexagonalen Querschnitt mit sechsfacher Sektorenteilung zeigt, gelegentlich auch

[1]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **43**, 1917, 115—132.
[2]) G. W. MOREY, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **36**, 1914, 217.

lamellare Viellinge vom Aussehen der Albitzwillinge. Kristalle dieser Modifikation erhält man auch nach der Methode von DUBOINE[1]) durch Zusammenschmelzen von SiO_2, Al_2O_3 und KFl über dem Bunsenbrenner; $\gamma = 1{,}536$; $\alpha = 1{,}528$; $2V = 39^0 \pm 3^0$, optisch negativ. Glas von der Zusammensetzung des Kaliophilits hat den Brechungsindex 1,508 ± 0,002. Übrigens wurde der rhombisch-polysynthetische Körper bereits von LEMBERG[2]) dargestellt. Jedenfalls ist der Kaliophilit die bei der niederen Temperatur beständige β-Phase, und der Umwandlungspunkt in die rhombische α-Phase liegt bei etwa 1540°. Ähnlich wie auch im System SiO_2 die α-Phase auch bei niedrigeren Temperaturen bei synthetischen Versuchen auftreten kann, als ihrem eigentlichen Stabilitätsbereich entspricht (s. S. 165ff.), so läßt sich auch im Einstoffsystem $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ die rhombische α-Phase weit unterhalb 1540° darstellen.

4. Eine ternäre Verbindung $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ in Gestalt isotroper Oktaeder mit dem Brechungsindex $n = 1{,}540$ beobachtete N. L. BOWEN[2]) als Nebenprodukt in einer Menge von 5—7% bei der Bildung des Kaliophilits nach der DUBOINEschen Methode (s. o.).

5. Das binäre Teilsystem SiO_2—$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ (Quarz-Orthoklas). Orthoklas und Quarz kommen häufig in gegenseitiger Durchwachsung vor, sowoh lin den Pegmatitgängen wie in der Grundmasse von sauren Eruptivgesteinen wie Granit und Quarzporphyr („Mikropegmatit"). Die Verwachsung der Komponenten ist keine gesetzmäßige[3]); dagegen hat man bei den zahlreichen chemischen Analysen der beiden Arten des Vorkommens ein nahezu konstantes Verhältnis, ca. 74% Orthoklas auf 26% Quarz beobachtet[4]). Die gleichzeitige Bildung der Komponenten, welche sich in der gegenseitigen Durchwachsung zeigt, zusammen mit ihrem konstanten Mengenverhältnis erinnert lebhaft an ein Eutektikum (nach J. J. TEALL 1888) und wird auch meist so aufgefaßt[4]). Beim Vorkommen als Lückenausfüllung in den massigen Eruptivgesteinen als Mikropegmatit dürfte die Auffassung als Eutektikum zutreffen; in den Pegmatitgängen kommen bisweilen schriftgranitische Verwachsungen von Orthoklas und Quarz als idiomorphe Einsprenglinge im übrigen Gestein vor[5]), so daß die Annahme einer eutektischen Bildung alsdann ausgeschlossen ist. Die experimentelle Untersuchung des Systems SiO_2—$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ wird auch hier die Entscheidung bringen müssen.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung von J. H. L. VOGT[6]), daß das Mengenverhältnis von Orthoklas : Quarz im Mikropegmatit der

[1]) DUBOINE, Bull. soc. franç. de min. **15**, 1899, 191.

[2]) N. L. BOWEN, l. cit.

[3]) O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **16**, 1903, 391.

[4]) Vgl. die Ansichten von A. L. VAN DER VEEN, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, II, 1916, 1856; sowie J. DE LAPPARENT, Bull. soc. franç. de min. **40**, 1917, 111.

[5]) Nach einer Beobachtung von H. E. BOEKE im Pegmatit von Vaxholm bei Stockholm.

[6]) J. H. L. VOGT, Silikatschmelzlös. 1904, II, 169; Vidensk. Selskab. Skrift. I, Math.-natw. Kl. 1908, Nr. 10, 67, 74. A. BYGDEN (Bull.-Geol. Institut, Upsala **7**, 1904, 1) stellt allerdings auch größere Abweichungen im Verhältnis von Orthoklas: Quarz fest.

Tiefen- und der Oberflächengesteine nicht wesentlich verschieden ist, daß also der sehr verschiedene Druck, der bei den beiden Bildungen herrschte, nur einen geringen Einfluß auf die Lage des Eutektikums ausüben konnte. Sehr wichtig ist auch die Feststellung von P. J. HOLMQVIST[1]), daß vielfach schlauch- oder keulenförmige Einwachsungen von Feldspäten in Quarz auftreten, welche im Querschnitt betrachtet einschlußartig aussehen. Solche Gebilde werden oft als Resorptionserscheinungen des Quarzes gedeutet, während sie nach dem genannten Autor eher als mikropoikilitische Bildungen anzusehen sind, d. h. als mikroskopische nicht gesetzmäßig orientierte Einwachsungen.

Das ternäre System SiO_2—Al_2O_3—Na_2O

Das ternäre System SiO_2—Al_2O_3—Na_2O ist in seinen Gleichgewichtsverhältnissen zum Verständnis der Bildungsbedingungen einer ganzen Reihe sehr wichtiger Natron-Alumosilikate grundlegend, unter denen vor allem der Natronfeldspat, Albit, der Nephelin und der Jadeit zu nennen wären, welche Kristallarten besondere Punkte in dem ternären Zustandsdiagramme darstellen. R. C. WALLACE[2]) hat einen Versuch zur Feststellung dieses Diagramms unternommen, jedoch mit sehr geringem Erfolge, weil ein großer Teil der Schmelzen glasig erstarrt. Auch wurde die thermische Untersuchung nur mittels Abkühlungskurven ausgeführt, was bei Silikatsystemen — wenigstens als alleinige Untersuchungsmethode — nicht zulässig ist.

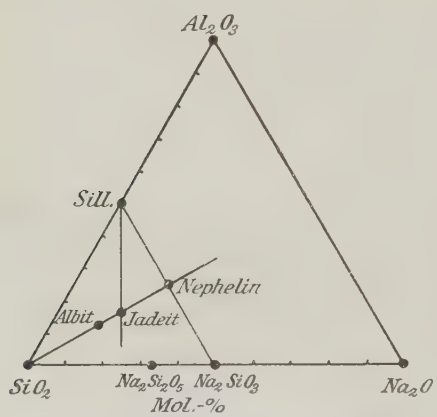


Fig. 135. Die Mineralien des ternären Systems SiO_2-Al_2O_3-Na_2O.

Die im ternären System zu erwartenden Mineralien (außer den Komponenten noch Sillimanit, Nephelin, Albit und Jadeit, vielleicht auch noch Natronleucit) sind nach ihrer Stellung im Diagramm Fig. 135 in Molekularprozenten eingetragen. Bei der Untersuchung von WALLACE wurden nur Korund, Sillimanit, Nephelin und $Na_2O \cdot SiO_2$ kristallisiert erhalten. Die einzigen Teile des ternären Systems, welche bis jetzt genau festgestellt sind, sind die Teilsysteme Nephelin und Carnegieit (s. u.), das System Al_2O_3—SiO_2 (s. S. 183 ff.), der Schmelzpunkt von $Na_2O \cdot SiO_2$ (s. S. 195) und der Albit (s. u.).

[1]) P. J. HOLMQVIST, Geol. Fören. Förhld. **37**, 1915, 681.
[2]) R. C. WALLACE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **63**, 1909, 1.

a) Der Natronfeldspat Albit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Als Schmelzpunkt des reinen Albits kann der Wert $1100^0 \pm 10^0$ angenommen werden. Über die Ungleichgewichte und Überhitzungserscheinungen bei seiner Schmelzung s. S. 26.

FOOTE und BRADLEY[1]) schließen aus einigen genauen Analysen von Albit aus Paragenesen mit Quarz, Korund und Nephelin, daß dieser Feldspat nicht die Fähigkeit besitzt, seine Komponenten (SiO_2, Al_2O_3 oder $Na_2O \cdot Al_2O_3$) in fester Lösung aufzunehmen (vgl. dagegen das unten beim Nephelin angeführte Verhalten). Demnach entspricht der Albit immer streng der angegebenen Formel.

Da im Orthoklas oft erhebliche Mengen von Natron gefunden wurden, sollte man annehmen, daß auch ein Natronorthoklas von monokliner Symmetrie existierte mit der gleichen Zusammensetzung wie der Albit. Ein solches Mineral war freilich noch nicht bekannt. Vor einiger Zeit gaben nun aber P. BARBIER und A. PROST[2]) an, im Feldspat von Kragerö, Norwegen ein monoklines Mineral von nahezu der Zusammensetzung des Albits entdeckt zu haben, welches als Barbierit bezeichnet wurde[3]). Die wenig genaue Analyse dieses Mineralvorkommens wird von E. MÄKINEN[4]) kritisch betrachtet, und dieser Autor kommt zu dem Ergebnis, daß die Existenz des Barbierits sehr in Zweifel gezogen werden müsse. Jedenfalls ist auch über die Beziehungen des „Barbierits" zum Albit, ob eine Enantiotropie oder Monotropie zwischen beiden bestünde, sowie die Mischfähigkeit mit Orthoklas nichts bekannt.

b) Nephelin und Carnegieit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Die Stammformel des Nephelins ist die angegebene (zusammengezogen $NaAlSiO_4$); ein Körper von genau dieser Zusammensetzung läßt sich zwar künstlich mit den Eigenschaften des Nephelins darstellen, kommt jedoch rein in der Natur nicht vor. Gewöhnlich ist vielmehr in dem natürlichen Mineral ein Teil des Natriums durch Kalium ersetzt (s. darüber besonders S. 268 ff.), dann aber ist auch das Verhältnis von SiO_2 zu der Menge der Basen im gesteinsbildenden Nephelin etwas schwankend und stets größer als der einfachen angegebenen Formel entspricht.

Man hat daher früher verschiedene, sehr verwickelte chemische Formeln für den Nephelin aufgestellt, bis die Sachlage durch eine Untersuchung von H. W. FOOTE und W. M. BRADLEY sowie durch eine weitere von N. L. BOWEN[5]) geklärt wurde. Eine Zusammenstellung des Molekularverhältnisses $SiO_2 : Al_2O_3 (+ Fe_2O_3) : Na_2O + K_2O (+ CaO + MgO)$ verschiedener Vorkommnisse ergab einmal, daß das Verhältnis Al_2O_3 : Alkali innerhalb der Fehlergrenze gleich 1 ist, während die Zahl für das Siliciumdioxyd 2,21 im Mittel erreicht. Es zeigte sich nun weiter, daß die an SiO_2 reichsten Nepheline innig mit Albit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ bezw. Mikroklin-Mikroperthit verwachsen sind, was bei den sonstigen aus basischen Gesteinen stammenden Vorkomm-

---

[1]) H. W. FOOTE und W. M. BRADLEY, Amer. Journ. of Sc. [4], **36**, 1913, 47.

[2]) P. BARBIER und A. PROST, Bull. soc. chim. de Fr. **3**, 1908, 894.

[3]) W. T. SCHALLER, Zeitschr. f. Krist. **50**, 1912, 347.

[4]) E. MÄKINEN, Geol. Fören. Förhdl. **39**, 1917, 421.

[5]) H. W. FOOTE und W. M. BRADLEY, Amer. Journ. of. Sc. [4], **31**, 1911, 25; **33**, 1912, 439. — N. L. BOWEN, ebendort **43**, 1917, 128.

nissen nicht der Fall war. FOOTE und BRADLEY ziehen daraus den Schluß, daß der Nephelin die Fähigkeit besitzt, Siliciumdioxyd bis zur Sättigungsgrenze 2,21 Molen SiO_2 in fester Lösung aufzunehmen. Ist im Magna mehr SiO_2 vorhanden als dem Gleichgewicht mit diesen gesättigten Mischkristallen entspricht, so wird der Überschuß in dem relativ sauren Albit gebunden. Die Annahme von W. T. SCHALLER[1]) und N. L. BOWEN[2]), daß nicht SiO_2, sondern die Substanz des Albits im Nephelin aufgelöst sei, dürfte wohl die einfachste Erklärung des gesamten Problems darstellen. An sich ist es freilich nicht besonders wichtig, sich von einem oder dem anderen Gesichtspunkte ausschließlich bestimmen zu lassen, es ist vielmehr hier ähnlich wie bei den Mischkristallen von Hydraten: nimmt die niedriger hydratisierte Substanz etwas von der höher hydratisierten Kristallart in fester Lösung auf, so heißt dies gleichzeitig, daß der Wassergehalt ein größerer sei, als in dem stöchiometrisch streng zusammengesetzten Körper. Im Falle des Nephelins besteht aber nun die vollkommenste Analogie zu solchen Hydratisierungsstufen; denn man kann den Nephelin als eine niedrige „Silificierungsstufe" des Natriumaluminates ansehen, den Albit als eine höher silificierte, womit die Analogie des H_2O und des SiO_2 in beiden Fällen klargestellt erscheint.

Zudem tritt in der Mischbarkeit des Nephelins mit den Molekülen des Albits und des Anorthits (s. u.) die hohe Analogie dieser beiden Feldspäte klar in die Erscheinung. BOWEN hebt auch hervor, daß in manchen Nephelinen der Natur die Alkalien z. T. durch H_2O ersetzt sein können.

Die von S. J. THUGUTT aufgestellte komplizierte Formel des Nephelins lehnt F. ZAMBONINI[3]) ab; letzterer Autor gibt ebenfalls eine statistische Betrachtung über die vorhandenen Nephelin-Analysen.

Bei hoher Temperatur geht künstlicher Nephelin umkehrbar in eine trikline Modifikation über, die wahrscheinlich schon 1888 von LEMBERG, sicher von THUGUTT[4]) erhalten worden war, und von H. S. WASHINGTON und WRIGHT[5]) als Carnegieit (Cg) bezeichnet wurde. N. L. BOWEN[6]) bestimmte die Gleichgewichtstemperatur der beiden Modifikationen durch genaue statische Versuche zu $1248^0 \pm 5^0$; Carnegieit (α-$NaAlSiO_4$) schmilzt bei 1526^0 und kristallisiert immer in polysynthetischer Zwillingsbildung, oft ähnlich dem Mikroklin. (S. Tabelle auf S. 231.)

Der natürliche Nephelin von Magnet Cove, Arkansas, schmilzt nach BOWEN schon unterhalb 1370^0 und kristallisiert zu Nephelin (β-$NaAlSiO_4$) ohne die α-Modifikation des Carnegieits primär zu zeigen. Der Umwandlungspunkt scheint mithin durch die isomorphe Beimengung von $KAlSiO_4$ (Kaliophilit) und SiO_2 erhöht zu werden (s. im System SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Na_2O, S. 268 f.).

Für das Vorkommen von Carnegieit in den Gesteinen liegt das Bildungsgebiet im allgemeinen bei zu hohen Temperaturen. Die Angabe

---

[1]) W. T. SCHALLER, Zeitschr. f. Krist. **50**, 1912, 343.

[2]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of. Sc. [4], **33**, 1912, 49.

[3]) F. ZAMBONINI, Zeitschr. f. Krist. **55**, 1915, 132; S. J. THUGUTT, Compt. rend. Soc. Sc. de Varsovie, **6**, 1913, H. 9, 862; N. Jahrb. f. Min. **1918**, 132.

[4]) S. J. THUGUTT, N. Jahr. f. Min. Beil.-Bd. **9**, 1894, 561.

[5]) H. S. WASHINGTON und F. E. WRIGHT, Amer. Journ. of Sc. [4], **29**, 1910, 70.

[6]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [4], **33**, 1912, 551. — Auf Erhitzungskurven zeigte sich die Umwandlung erst bei einer etwa 50^0 höheren Temperatur.

Kristallarten des Teilsystems $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$

	Kristallform	Habitus	Dichte bei 21°	Lichtbrechung	Doppelbrechung α—β	2 V	Opt. Char.	Opt. Orientierung
Nephelin (β)	Hexagonalpyramidal	Gute Kristalle aus Na_2WoO_4	2,619	ω 1,537 ε 1,533	0,004	0	neg.	—
Carnegieit (α)	wahrscheinlich triklin	stark verzwillingte Kristallkörner	2,513	α β γ 1,509—1,514	0,005	12 bis 15°	neg.	Auslöschungsschiefe 36° gegen die Zwillingsgrenze

Bowens, daß der polysynthetisch verzwillingte Nephelin aus dem Nephelinit des Etinde-Vulkans (Kamerun) ein natürlicher Carnegieit sei, hat sich als unrichtig erwiesen[1]).

Der Carnegieit läßt sich als „Natronanorthit" auffassen (S. 264).

c) Das Molekül $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ist zweifellos im Leucit enthalten (s. S. 225) und im System SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Na_2O (S. 268) von Bedeutung. Hauptsächlich aber gehört es zu dem monoklinen Pyroxen Jadeit, dessen physikalisch-chemische Stellung in dem Dreistoffsystem Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 freilich noch nicht näher untersucht worden ist. Nach C. Doelter[2]) ist vor allem die leichte Schmelzbarkeit des Jadeits eine charakteristische Eigenschaft desselben; schon in der gewöhnlichen Bunsenflamme ist er zu verflüssigen (bei 1000—1060°), erstarrt aber aus der Schmelze glasig.

Von den ternären Alumosilikatsystemen der accessorischen Oxyde ist besonders wichtig

das **ternäre System SiO_2—Al_2O_3—Li_2O.**

Der Spodumen von der chemischen Zusammensetzung $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ist die wichtigste ternäre Verbindung in diesem System. Weitere als Mineralien bekannte ternäre Verbindungen dieser Komponenten sind Eukryptit, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und Petalit $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$. F. M. Jaeger[3]) hat das System SiO_2—Al_2O_3—Li_2O in Angriff genommen, die nachfolgenden Daten rühren von ihm her.

[1]) E. Esch, Sitzgs.-Ber. Preuß. Akad. d. Wiss. **1901**, 400; N. L. Bowen, Amer. Journ. of. Sc. [4], **43**, 1917, 115.

[2]) C. Doelter, Handb. d. Min.-Ch. II, 1, 1914, 600.

[3]) F. M. Jaeger, Journ. Washingt. Acad. of Sc. **1**, 1911, 49. S. ferner F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **22**,

Verbindung	Kristallform	Lichtbrechung	Doppelbrechung	Dichte bei 25°	Schmelzpunkt
β-Spodumen bezw. Kunzit oder Hiddenit, von verschiedenen natürlichen Vorkommen	monoklin	im Mittel ca. 1,665	0,01—0,02	3,0 bis 3,26	1418 bis 1428°
α-Spodumen, reines $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, oder aus Spodumen-Materialien hergestellt	monoklin-pseudotetragonal	1,521 A. W. sehr klein	< 0,007	2,411	1410°
$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$-Glas	amorph	1,519	—	fast wie α-Spodumen	—
Eukryptit von Brancheville, Conn.	hexagonal	1,545 ± 0,002	—	2,667	konnte nicht bestimmt werden
α-Eukryptit, reines $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	rhombisch	1,531 ± 0,002	—	2,362	1388°
$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$-Glas	amorph	1,541	schwach doppelbrechend	2,429 bei 13°	—
Glas aus Eukryptit von Brancheville durch Umschmelzen erhalten	amorph	1,506 ± 0,001	—	—	—

Das monokline Mineral Spodumen (β-Spodumen[1])), je nach der Farbe als Kunzit oder Hiddenit bezeichnet, geht beim Erhitzen auf 900—1000° irreversibel unter starker Zunahme des Volumens (ca. 30%) in α-Spodumen über. Die künstliche Darstellung des dem natürlichen Mineral entsprechenden Spodumens ist noch nicht gelungen, sie wird voraussichtlich wohl nur auf hydrothermalem Wege möglich sein. Bei allen Temperaturen unterhalb des bei ca. 1400° liegenden Schmelzpunktes scheint der Spodumen monotrop d. h. instabil in bezug auf α-Spodumen zu sein. Andere Modifikationen von $Li_2O \cdot Al_2O \cdot 4SiO_2$ als α- und β-Spodumen sind nicht sicher nachgewiesen worden. Die Umwandlung von β- in α-Spodumen kann mittels fremder Schmelzen,

1914, 900 über das Teilsystem SiO_2—Li_2O insbesondere vgl. S. 198. F. M. Jaeger und A. Simek ebendort **23**, 1914, 131; K. Endell und R. Rieke, Sprechsaal **43**, 1910, Nr. 46; Zeitschr. f. anorg. Ch. **74**, 1912, 33; Tscherm. Min. Mitt. **31**, 1912, 510, H. S. van Klooster, Zeitschr. f. anorg. Ch. **69**, 1910, 136. R. Ballò und E. Dittler, ebendort **76**, 1912, 39.

[1]) S. a. F. Meissner (Zeitschr. f. anorg. Ch. **110**, 1920, 187—195), der die Irreversibilität der Umwandlung β ⟶ α nachwies.

z. B. von Mischungen von MoO_3 und Natriummolybdat noch bei 600° bewerkstelligt werden. Unterhalb dieser Temperatur ist der β-Spodumen praktisch unbegrenzt lang haltbar[1]).

Der auffallende Umstand, daß Spodumen bei einer höheren Temperatur schmilzt als der reine α-Spodumen, ist noch unerklärt. Nach F. Meissner ist die diesbezügliche Beobachtung von Ballò und Dittler wahrscheinlich die Folge geringer Schmelzgeschwindigkeit.

Auch das Mineral Eukryptit (hexagonal, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) stellt eine andere Modifikation dar als das Kunstprodukt gleicher Zusammensetzung, das daher als α- oder Pseudoeukryptit bezeichnet wird (rhombisch kristallisiert; eine dritte rhomboedrische Form will Z. Weyberg[2]) erhalten haben). Die Entglasung des Glases von der Zusammensetzung $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ergibt immer, auch bei tieferen Temperaturen, die α-Form. Wahrscheinlich ist der natürliche Eukryptit instabil (monotrop) in bezug auf α-Eukryptit. Die Eigenschaften dieser beiden Stoffe sind in der Tabelle zusammengestellt. Reines $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ schmilzt unter Kontraktion(Typus Eis-Wasser). Bei Zimmertemperatur ist die Dichte des Glases ca. 3% größer als die der Kristallphase. Der Lichtbrechungsunterschied des Glases von natürlichem Eukryptit und des reinen Glases $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ist noch nicht erklärt. Er scheint in einer chemischen Verschiedenheit beider Stoffe nicht begründet zu sein. Durch Entglasung bildet sich auch aus dem Glase von mineralischer Herkunft immer nur α-Eukryptit.

Das ternäre System SiO_2-Al_2O_3-BeO ist durch das Auftreten der Verbindung $3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ im natürlichen Beryll von nicht geringer mineralogischer Bedeutung. Die Synthese des Berylls gelang Hautefeuille und Perrey[3]).

Die ternären Systeme mit SiO_2 und Fe_2O_3 als Komponenten neben einer dritten oxydischen sind in ihren Gleichgewichten unbekannt. Insbesondere spielen die folgenden Systeme eine große Rolle bei der Aufklärung der Pyroxene und Amphibole.

Das ternäre System SiO_2-Fe_2O_3-K_2O. Von ganz besonderem Interesse ist die Beobachtung von P. Niggli[4]) über einen Kali-Aegirin $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$, den er auf hydrothermalem Wege erhielt. Er tritt in Gestalt sehr dünner langer Prismen und Nädelchen mit spitzen Endigungen, häufig büschelig aggregiert auf. Lichtbrechung $\gamma > 1{,}800$, α etwas kleiner als 1,800, optisch negativ, licht-gelbgrün gefärbt, schwach pleochroitisch, Doppelbrechung etwa 0,02—0,03. Das Molekül dieses Kaliaegirins ist oft in nicht geringer Menge den natürlichen Alkalipyroxenen beigemischt.

Hautefeuille[5]) ist es gelungen, einen Eisenleucit $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in Kaliumvanadinat darzustellen; die Kristalle sind, wie diejenigen des gewöhnlichen Leucits, pseudokubisch.

---

[1]) Die Bezeichnung α- und β-Spodumen sowie α- und β-Eukryptit (s. u.) sind in den Originalarbeiten von Jaeger anders gewählt worden; vergleiche hierzu S. **49**.

[2]) Z. Weyberg, Zent.-Bl. f. Min. **1905**, 646.

[3]) Hautefeuille und Perrey, Compt. rend. **106**, 1888, 1800.

[4]) P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Ch. **84**, 1914, 31—55.

[5]) Hautefeuille, Compt. rend. **90**, 1880, 313, 378.

Hautefeuille[1]) hat auch einen Eisenorthoklas dargestellt von gelbgrüner Farbe, Lichtbrechung (nach Niggli, a. a. O.) ca. 1,60.

Das ternäre System SiO_2-Fe_2O_3-Na_2O ist durch das Auftreten der Verbindung $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ in den Formen des Akmits und des Aegirins bemerkenswert. Genauere Untersuchungen über diesen eigenartigen Dualismus stehen noch aus. Die Synthese des Aegirins ist wiederholt gelungen[2]).

Das ternäre System SiO_2-FeO-MgO

In dieses System wäre eine große Reihe wichtiger Mineralbildungen einzugliedern, so vor allem die Bronzite als Mischkristalle von rhombischem Pyroxen $MgO \cdot SiO_2$ und $FeO \cdot SiO_2$; ferner die Olivine als Mischkristalle der Verbindungen $2\,MgO \cdot SiO_2$ und $2\,FeO \cdot SiO_2$.

a) Pyroxene der Mischungsreihe $MgO \cdot SiO_2$-$FeO \cdot SiO_2$. Die Mischkristallbildung in dieser Reihe ist noch nicht genauer synthetisch untersucht worden. Frl. A. Weich[3]) machte den interessanten Versuch, das Verhältnis von $MgO \cdot SiO_2$ und $FeO \cdot SiO_2$ in den rhombischen Pyroxenen der Erstarrungsgesteine statistisch festzustellen auf Grund der vorhandenen Analysen und optischen Messungen solcher Vorkommnisse, und kam so zu den in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Ergebnissen. Für die Diorite allein reichte das Untersuchungsmaterial nicht aus; die Bestimmung des Gehaltes an $FeO \cdot SiO_2$ geschah sowohl nach den chemischen Analysen der einschlägigen Literatur, wie auch durch Messung des Achsenwinkels $2V$. Der letztere verändert sich nach einer von J. Mrha[4]) angegebenen Kurve deutlich mit dem Verhältnis $MgO \cdot SiO_2 : FeO \cdot SiO_2$.

Tiefengesteine	Gew.-% $FeO \cdot SiO_2$ im rhomb. Pyroxen	Oberflächengesteine	Gew.-% $FeO \cdot SiO_2$ im rhomb. Pyroxen
Syenite	50	Trachyte	53
(Diorite)	(30)	Hornblende-Glimmer-Andesite	46
Biotit-Hornblende-Gabbronen . . .	45	Pyroxen-Andesite . .	44
Gabbronen	31	Basalte	25,5
Peridotite	14	Limburgite	13

Man erkennt aus den in der Tabelle verzeichneten Zahlenwerten, daß äquivalente Tiefen- und Oberflächengesteine sich auch hinsichtlich der Eisenführung der in ihnen enthaltenen rhombischen Pyroxene gleich verhalten. Der Druck hat somit für die Natur dieses Gemengteiles wohl keine erhebliche Bedeutung. Weiterhin nimmt der Eisengehalt im

[1]) Hautefeuille und Perrey, Compt. rend. **107**, 1888, 1150.

[2]) H. Bäckström, Bull. soc. franç. de Min. **16**, 1893, 130. Z. Weyberg, Ann. Univ. de Varsovie **3**, 1905, 1.

[3]) A. Weich, Tscherm. Min. Mitt. **32**, 1914, 423.

[4]) J. Mrha, Tscherm. Min. Mitt. **19**, 1900, 140.

rhombischen Pyroxen mit steigender Basizität des Gesteins deutlich ab. Es wäre nun noch die Beziehung des MgO-FeO-Verhältnisses in den Mischkristallen zu dem in der Schmelze und der etwaige Einfluß von „Lösungsgenossen" festzustellen.

Eine statistische Besprechung der Mischkristalle in der Reihe Enstatit-Hypersthen gab auch F. ZAMBONINI[1]).

b) Olivine der Mischungsreihe $2\,MgO \cdot SiO_2$-$2\,FeO \cdot SiO_2$. Als Olivin werden bekanntlich isomorphe Mischungen von Forsterit, $2\,MgO \cdot SiO_2$ (s. S. 186 ff.) und Fayalit, $2\,FeO \cdot SiO_2$ (s. S. 185 f.) bezeichnet. Eine genauere Gleichgewichtsuntersuchung liegt über diese Mischkristalle noch nicht vor, und es ist daher noch nicht möglich, anzugeben, zu welchem Typus dieses System gehört[2]). Die petrographische Erfassung erstreckt sich hauptsächlich auf die eisenärmeren Glieder der Reihe, bis etwa 20 Mol.-% $2\,FeO \cdot SiO_2$, und hier wurde die Änderung der optischen Eigenschaften mit der chemischen Zusammensetzung vielfach studiert[3]).

Der Schmelzpunkt des reinen Magnesia-Olivins liegt (vgl. S. 190) sehr hoch, bei $1890^0 + 20^0$. Ein Eisengehalt im Olivin erniedrigt den Schmelzpunkt, und entsprechend ist bei zonar gebauten Olivinkristallen der Kern reicher am Forsterit-Molekül als die äußeren Hüllen es sind (nach F. BECKE[4])).

Von besonderem Interesse wäre endlich eine Untersuchung über die Verteilung des Eisens zwischen dem Ortho- und Metasilikat von Magnesium und Eisen. Eine wenig umfangreiche statistische Behandlung dieser wichtigen Frage an Hand von Mineralanalysen führte J. SCHILLER aus[5]). Er kommt zu dem Schluß, daß in jenen Fällen, wo Olivin und rhombischer Pyroxen als Gemengteil in feldspatfreien Gesteinen auftritt, Fe und Mg sich ziemlich gleichmäßig auf beide Mineralgruppen, Pyroxene und Olivine, verteilen. In feldspathaltigen Gemengen erweist sich dagegen der Olivin als regelmäßig reicher an Magnesiumsilikat als der rhombische Pyroxen.

Ein besonderes Interesse verdiente endlich eine Untersuchung der physikalisch-chemischen Zusammenhänge und Ursachen des so weit verbreiteten und typischen Nickel-, Kobalt- und Chromgehaltes der Peridotitgesteine[6]).

---

[1]) F. ZAMBONINI, Zeitschr. f. Krist. **55**, 1915, 132.

[2]) Einige für die gezogenen Schlüsse allerdings durchaus ungenügende Schmelzversuche vgl. bei V. PÖSCHL, TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1908, 432.

[3]) Literaturangaben bei F. BECKE in C. DOELTERS Handb. d. Min. Ch. II, 1, 1912, 16; s. besonders auch H. MAGNUSSOHN, Geol. Fören. Förhdl. **40**, 1918, 601.

[4]) F. BECKE, TSCHERM. Min. Mitt. **17**, 1898, 98; s. auch Literatur bei L. MICHEL, ebendort **32**, 1914. H. 6.

[5]) J. SCHILLER, TSCHERM. Min. Mitt. **24**, 1905, 309.

[6]) Vgl. J. H. L. VOGT, Vidensk. Selskab. Skrift. I, math.-naturw. Kl. **1908**, Nr. 10, 25.

Das ternäre System SiO_2-FeO-CaO

Als isolierter Punkt in diesem System entspräche der Hedenbergit $CaO \cdot FeO \cdot 2\,SiO_2$ dem Diopsid in dem ternären System SiO_2-MgO-CaO (s. u.).

Eine orientierende thermische Untersuchung des Systems SiO_2-FeO-CaO haben KONSTANTINOW und SELIWANOW[1]) gegeben. Die Abkühlungskurve von $FeO \cdot SiO_2$-Schmelze zeigt einen deutlichen Haltepunkt bei 1145—1160°. Bei Zusatz von 25 Mol.-% $CaO \cdot SiO_2$ tritt ein Minimum der Schmelztemperatur bei 1030° ein, und die Struktur des Verfestigten ist heterogen-eutektisch. Bei Zusatz von 25—65 Mol.-% $CaO \cdot SiO_2$ treten radial-büschelige Ausscheidungen von zwei Kristallarten auf, deren eine Körnchen mit $2V = 71°$ bildet. Bei 65 Mol.-% $CaO \cdot SiO_2$ tritt die Schmelzung bei 1200° ein, und die Erstarrungskurve zeigt einen Knick. Es beginnt die Ausscheidung einer neuen Kristallart, homogener Mischkristalle mit überwiegendem Gehalt an $CaO \cdot SiO_2$.

Die Angaben der genannten Autoren lassen freilich nicht klar genug erkennen, wie sich die von ihnen beschriebenen Ausscheidungen um 50% $CaO \cdot SiO_2$ zum Hedenbergit verhielten. Eine vollständigere Untersuchung dieses so sehr wichtigen Systems wäre dringend erwünscht.

Das ternäre System SiO_2-FeO-MnO. Orientierende Versuche von ST. KALLENBERG[2]) über das Teilsystem $FeO \cdot SiO_2$-$MnO \cdot SiO_2$ stießen auf große experimentelle Schwierigkeiten. Immerhin glaubt der genannte Autor, homogene Mischkristalle beobachtet zu haben, welche mit steigendem Eisengehalt von optisch positivem Charakter zu negativem übergingen; die Kristalle hatten den Typus des Rhodonits.

Das ternäre System SiO_2-MgO-CaO

hat eine eingehende Bearbeitung durch J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN[3]) erfahren. Die sehr verwickelten Kristallisationsverhältnisse, wie sie in dem sich ergebenden Diagramm Fig. 136 zusammengefaßt sind, wollen wir zunächst durch Besprechung einfacher kongruenter Teilsysteme einleiten. Außer den unären und binären Teilsystemen der oxydischen Komponenten liegen bereits als bekannt vor die folgenden Teilsysteme:

a) Das Teilsystem $CaO \cdot SiO_2$-$CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$, Wollastonit-(und Pseudowollastonit-) Diopsid. Das monokline Doppelsalz Diopsid, $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$, ist ein besonders wichtiger Punkt im System SiO_2-CaO-MgO (Fig. 137). Das Teilsystem $CaO \cdot SiO_2$-Diopsid stellt sich also durch die Gerade AE in der Figur dar.

---

[1]) N. KONSTANTINOW und B. SELIWANOW, Ann. de l'Instit. Polytechn. St. Petersb., Sect. math.-phys. **17**, 1912, 127.

[2]) ST. KALLENBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. **88**, 1914, 355.

[3]) J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, Amer. Journ. of sc. [4] **48**, 1919, 81—123.

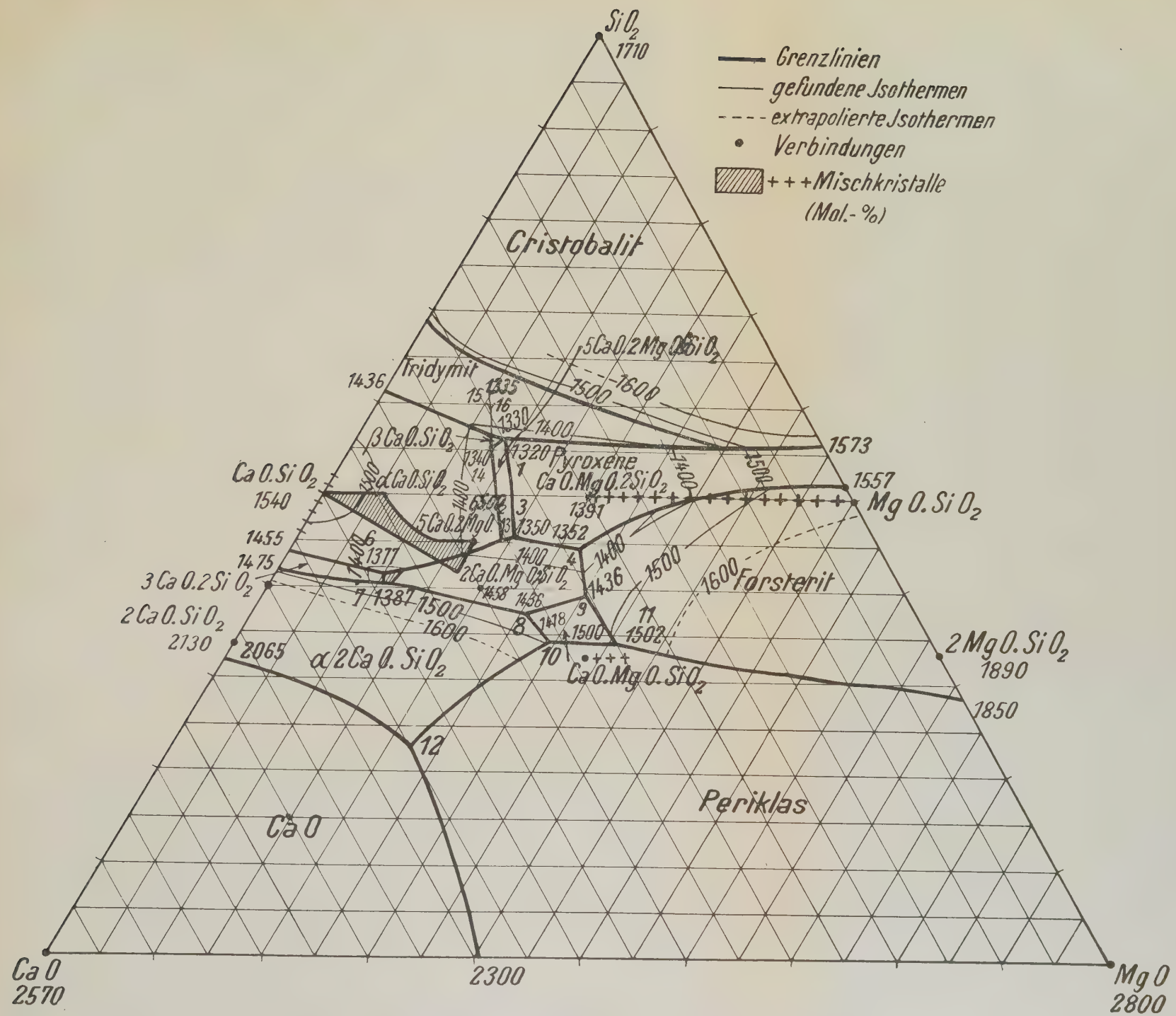


Fig. 136. Das ternäre System SiO_2-MgO-CaO (nach Ferguson und Merwin)

Diopsid schmilzt scharf und ohne Zersetzung (kongruent) bei 1391°[1]), welche Temperatur als Fixpunkt der Skala zum Eichen von Thermoelementen verwendet werden kann. Die Ausscheidungsfläche für den Diopsid bildet im Raumdiagramm des Systems SiO_2-CaO-MgO, wie wir sehen werden, eine sehr flache Kuppe.

Künstlichen Diopsid hat man nach ALLEN c. s. (vgl. unten) in gut ausgebildeten meßbaren, sehr reinen Kristallen aus geschmolzenem Magnesiumchlorid dargestellt; er ist monoklin, mit den Formen (010), (110), (1̄11), (2̄21), (3̄31); $a : b : c = 1{,}096 : 1 : 0{,}591$; $\beta = 73°\,59'$, (beim natürlichen Diopsid ist $a : b : c = 1{,}0934 : 1 : 0.5894$, $\beta = 74°\,9'$). Zwillingsbildung nach (100), gute prismatische Spaltbarkeit nach (110). Aus der Schmelze bilden sich Kristalle mit prismatischem Habitus mit vielfacher Verwachsung und Überlagerung. Die diagnostischen Merkmale sind die folgenden:

Dichte	α_{Na}	β_{Na}	γ_{Na}	2V	2E
3,275	1,664	1,671	1,694	59,3°	114°

Dispersion	Auslöschung auf (010)	Auslöschung auf (110)	Opt. Char.
$\rho > \upsilon$ schwach	$c : \gamma = 38{,}5°$	$c : \gamma' = -32°\,9'$	positiv

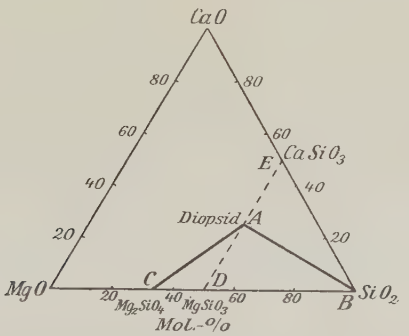


Fig. 137. Übersicht der Stellung des Diopsides im System SiO_2-MgO-CaO.

Das System Diopsid-$CaO \cdot SiO_2$ ist besonders durch die Umwandlung Wollastonit $\rightleftarrows$ Pseudowollastonit und deren Verhalten in den auftretenden Mischkristallen interessant. Aus der Untersuchung von E. T. ALLEN, F. E. WRIGHT, P. WHITE und E. S. LARSEN[2]) sowie der neueren von FERGUSON und MERWIN geht hervor, daß die Temperatur dieser Umwandlung, welche für reines $CaO \cdot SiO_2$ bei 1200° liegt, durch die Aufnahme des Diopsidmoleküles in fester Lösung stark, nämlich bis

[1]) Vgl. A. L. DAY und R. B. SOSMAN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 1.

[2]) E. T. ALLEN, F. E. WRIGHT, W. P. WHITE und E. S. LARSEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **27**, 1909, 1. Der Teil ihres dort gegebenen Diagrammes zwischen Diopsid und $MgO \cdot SiO_2$ hat sich als völlig unrichtig erwiesen. Die Angaben dieser Arbeit werden auch von FERGUSON und MERWIN richtiggestellt (s. folgende Anm.).

etwa 1350° erhöht wird. Man kann daraus schließen, daß der Wollastonit eine etwas größere Aufnahmefähigkeit für das Magnesiumsilikat besitzt als der Pseudowollastonit bei derselben Temperatur, wie dies dann von J. B. Ferguson und H. E. Merwin[1]) neuerdings bestätigt worden ist. Entsprechend wurde von den letztgenannten Autoren festgestellt, daß an Magnesiummetasilikat (Diopsid) gesättigte Mischkristalle der Wollastonitreihe etwa 17% Diopsid enthalten, während der Pseudowollastonit nur etwa 16% Diopsid in fester Lösung aufnehmen kann. Die Verhältnisse sind in Fig. 138 zum Ausdruck gebracht[2]).

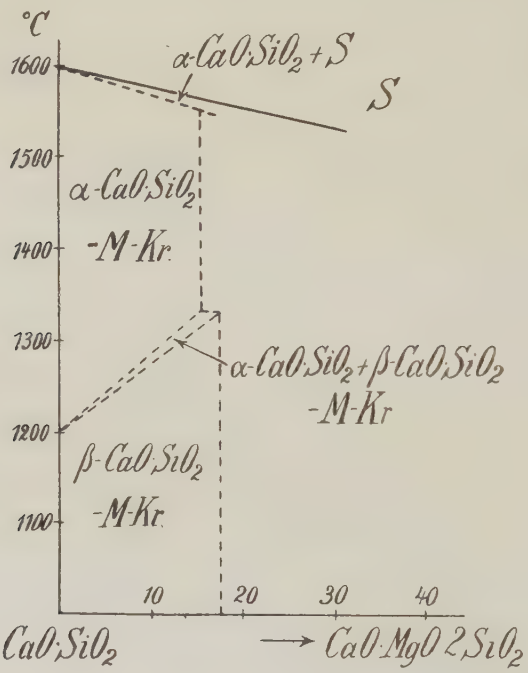


Fig. 138. Das System $CaO \cdot SiO_2$-Diopsid.

Die einwandfrei festgestellten invarianten Punkte des Systems in der figürlichen Darstellung im Diagramm Fig. 138 sind in der folgenden Tabelle znsammengestellt.

---

[1]) J. B. Ferguson uud H. E. Merwin, Amer. Journ. of Sc. [4] **48**, 1919, 165—189.

[2]) Das in der ersten Auflage dieser Schrift wiedergegebene Diagramm hatte H. E. Boeke nach brieflichem Meinungsaustausch mit den amerikanischen Autoren interpretiert. Es ist in der hier wiedergegebenen Form experimentell erwiesen, bei höheren Konzentrationen an Diopsid treten indessen Komplikationen durch ternäre Gleichgewichte ein, so daß dieser Zweig der Erstarrungskurve in Fig. 138 unterdrückt ist.

Zusammensetzung in Gew.-% $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	$CaO \cdot SiO_2$	Art des Gleichgewichts	Temperatur
0	100	Schmelzpunkt von α-(Pseudo-) Wollastonit	1540°[1])
0	100	Umwandlungspunkt von Wollastonit $\rightleftarrows$ α-$CaO \cdot SiO_2$	1200°
ca. 16	84	An $MgO \cdot SiO_2$ gesättigte Pseudo-Wollastonit-Mischkristalle	1345° ± 10°
17	83	An $MgO \cdot SiO_2$ gesättigte Wollastonit-Mischkristalle, im Gleichgewicht mit den vorigen	1345° ± 10°

In bezug auf das natürliche Vorkommen ist die Erhöhung der Umwandlungstemperatur des Wollastonits insofern wichtig, als dadurch die Benutzung dieser Erscheinung für das geologische Thermometer wesentlich eingeschränkt wird (vgl. S. 116f.).

Magmatische Gesteine aus Diopsid und Wollastonit kommen nicht vor, so daß sich ein Vergleich der Mischungslücken zwischen beiden mit den Bildungen in der Natur nicht durchführen läßt, etwa in der Art, wie dies R. B. Sosman[2]) für die natürlichen Mischkristalle im System $CaO \cdot SiO_2$-$FeO \cdot SiO_2$-$MgO \cdot SiO_2$ auf Grund statistischer Untersuchungen durchgeführt hat (s. weiter unten).

Die an Diopsid gesättigten Mischkristalle vom Habitus des Wollastonits haben nach Ferguson und Merwin die Lichtbrechungsindizes $\alpha = 1{,}619$; $\beta = 1{,}631$; $\gamma = 1{,}634$; $2V = 40$—$65°$, negativen Charakter.

b) Das Teilsystem Diopsid-SiO_2 verhält sich einfach eutektisch, mit einem Umwandlungspunkt der Komponente SiO_2; es bildet sich ein Eutektikum bei 1362° und 84 Gew.-% Diopsid, 16% Tridymit, ohne daß Mischkristalle auftreten. Die Ausscheidungslinie für SiO_2 zeigt bei 1470° einen Knick, welcher der Umwandlungshorizontalen für die Reaktion α-Tridymit $\rightleftarrows$ α-Christobalit entspricht (nach N. L. Bowen[3]).

Besonders interessant ist das Auftreten eines Kalk-Magnesia-Amphibols in einem rasch abgekühlten Gemisch mit 85% Diopsid und 15% SiO_2; Brechungsindizes $\gamma = 1{,}638$; $\alpha = 1{,}620$; optischer Charakter positiv, $2V$ ca. 45°, mit Andeutung der typischen Spaltbarkeit der Amphibole.

c) Das ternäre Teilsystem Diopsid-Forsterit, $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ - $2MgO \cdot SiO_2$ (in Fig. 137 die Strecke AC), ist in Fig. 139 nach N. L. Bowen[4]) als binäres selbständiges System dargestellt. Ein solches

[1]) In Fig. 138 versehentlich etwas zu hoch (bei 1600°) eingetragen.
[2]) R. B. Sosman, Journ. of the Washingt. Acad. of Sc. **1**, 1911, 54.
[3]) N. L. Bowen, Zeitschr. f. anorg. Ch. **90**, 1914, 1.
[4]) N. L. Bowen, Zeitschr. f. anorg. Ch. **90**, 1914, 5f.

Verfahren ist im vorliegenden Falle auch nur deshalb angängig, weil aus den gemischten Schmelzen dieser beiden Verbindungen keine Bodenkörper sich abscheiden, deren darstellende Punkte im allgemeinen Schema Fig. 137 abseits der Linie AC liegen (vgl. das S. 134 und 159 über die Wahl der Komponenten in Silikatsystemen Ausgeführte). Es sei nochmals hervorgehoben, wie wichtig es ist, die Oxyde in solchen Systemen als die eigentlichen Komponenten zu betrachten und Systeme mit Verbindungen als Komponenten als Spezialfälle (Teilsysteme) der oxydischen Hauptsysteme zu behandeln. Schmelzen aus Diopsid und Forsterit bilden ein einfaches Eutektikum (bei 1387° sich verflüssigend, mit 88 Gew.-% Diopsid, 12% Forsterit). Das sehr flache Maximum beim Diopsid deutet auf eine weitgehende Dissoziation der Diopsidschmelze hin (vgl. S. 93).

d) Das ternäre Teilsystem SiO_2-Diopsid-Forsterit findet in Fig. 140 seine besondere Darstellung in einem gleichseitigen Dreieck.

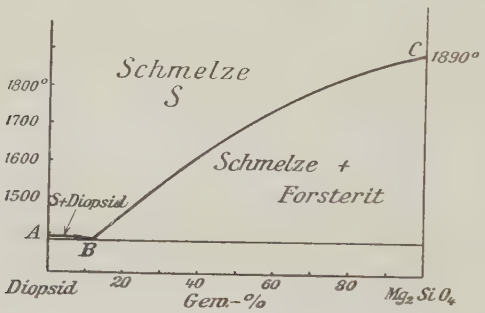


Fig. 139. Das Teilsystem Diopsid-Forsterit (nach BOWEN).

In Fig. 137 käme ihm der im Dreieck ABC gegebene Raum zu. Nach der in der schon mehrfach erwähnten Arbeit von N. L. BOWEN vorliegenden experimentellen Untersuchung treten in diesem Teilsystem als Bodenkörper allein auf: Forsterit, Tridymit, Christobalit und eine lückenlose Reihe von Mischkristallen vom Typus der Pyroxene, zwischen Diopsid und Klinoenstatit. Die in das Diagramm eingetragenen Isothermen zeigen an, daß das Forsteritfeld steil ansteigt, ebenfalls das SiO_2-Feld in der Nähe des Mischkristallfeldes, während das Feld für die Mischkristalle von der Klinoenstatitseite (Höhepunkt 1557°) flach abfällt, bis zu einem Minimum nahe beim reinen Diopsid. Das SiO_2-Feld ist durch die Umwandlungslinie bei 1470° in Felder für Tridymit und Christobalit geteilt. Zwischen Diopsid und Klinoenstatit konnte man eine lückenlose Reihe von jedesmal homogenen Mischkristallen darstellen, für welche die Punkte im Diagramm mithin sämtlich auf der Verbindungslinie des Diopsid- und des $MgO \cdot SiO_2$-Punktes gelegen sind. Andere Mischkristalle als solche, die genau einem Metasilikat mit wechselnden Mengen CaO und MgO entsprechen, scheinen im hier besprochenen

System nicht vorzukommen. Die Mischkristalllinie Diopsid-Klinoenstatit liegt zu einem großen Teile im Forsteritfelde, und die Mischkristalle zerfallen daher beim Erhitzen in Schmelze und Forsterit. Im Diagramm Fig. 141) ist das Verhalten der Pyroxen-Mischkristalle mit der Temperatur auf einem Schnitt längs der Linie $MgO \cdot SiO_2$-Diopsid angegeben.

Die magnesiareichen Mischkristalle bilden sich demnach nicht direkt aus der Schmelze, sondern bei der Abkühlung einer solchen scheidet sich zunächst Forsterit aus, dann tritt Pyroxen als zweite Kristallart hinzu, und unter Resorption des Forsterits

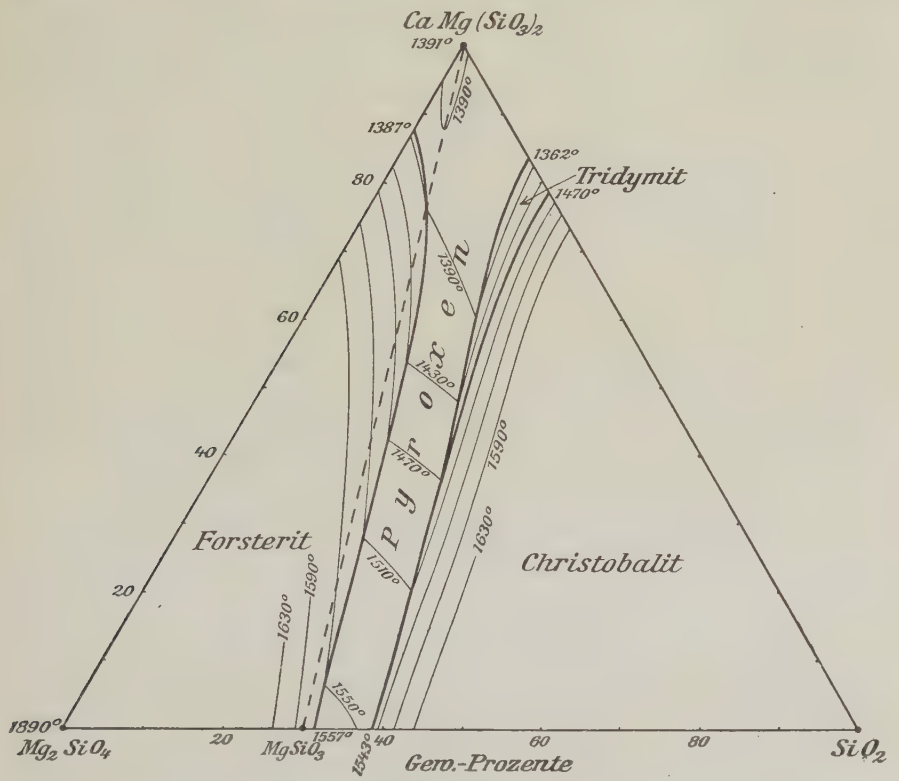


Fig. 140. Das Teilsystem Diopsid-Forsterit-SiO_2 (nach Bowen)$_2$.

erstarrt schließlich alles zu homogenen Mischkristallen. Die Zusammensetzung der letzteren ist nach den bei den Dreistoffsystemen ehedem allgemein erörterten Verhältnissen im Dreiecksdiagramm unschwer abzuleiten. Hierbei ist insbesondere auch auf die Unterscheidnng der Kristallisationserscheinungen bei fortwährender Einstellung der Gleichgewichte zwischen den Kristallarten und Schmelzen von derjenigen bei mangelnder Einstellung des Gleichgewichtes durch fraktionierte Kristallisation Rücksicht zu nehmen.

Der wirklich binäre Teil des Diagrammes Fig. 141 beschränkt sich auf die Schmelzen in der Nähe des Diopsidpunktes. Das außerordentlich flache Minimum der Schmelzkurve in Fig. 141 wurde experimentell zu nur 2—3° niedriger als die Schmelztemperatur des Diopsids bei einem Gehalt von 82% Diopsid gefunden.

Besonders bemerkenswert ist auch der Umstand, daß die Mischkristalle, mit Ausnahme derjenigen in der Nähe des Diopsidpunktes, viel

reicher an $MgO \cdot SiO_2$ sind, als die koexistierende Schmelze. Bei der fraktionierten Kristallisation muß somit der Kern der Mischkristalle magnesiumreicher als die Hülle sein, was mit den natürlichen zonaren Mischkristallen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung übereinstimmt. Besonders W. WAHL[1]) hat derartige Kalk-Magnesia-Pyroxene mit Überschuß an $MgO \cdot SiO_2$ in einer großen Reihe von Gesteinen nachgewiesen und als Enstatitaugite bezeichnet.

In optischer Hinsicht verhält sich die Pyroxenreihe Diopsid-Klinoenstatit wie folgt: bei zunehmendem Gehalt an $MgO \cdot SiO_2$ nimmt der Auslöschungswinkel auf (010) kontinuierlich von 38,5° bis 22° ab, der mittlere Brechungsindex fällt von 1,676 bis 1,654, die Doppel-

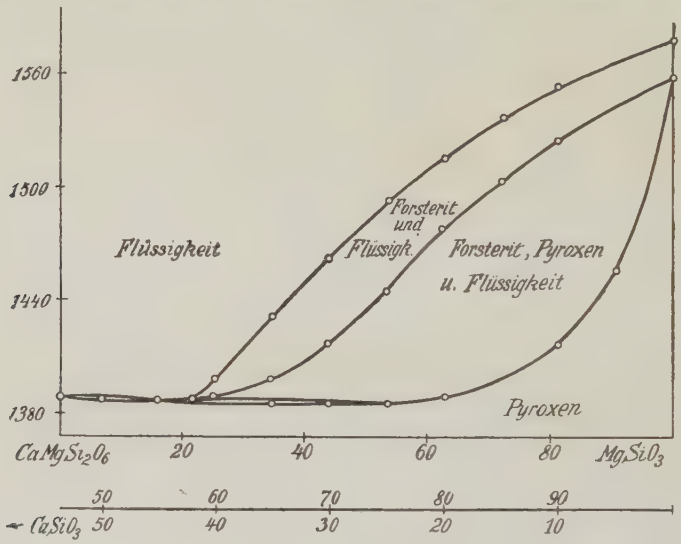


Fig. 141. Schnitt durch das ternäre Diagramm Fig. 140 längs der Linie $MgO \cdot SiO_2$-Diopsid

brechung vermindert sich von 0,030 bis 0,009, und der Winkel der optischen Achsen in der Ebene (010) wird kleiner, geht bei ca. 30 Gew.-% Diopsid durch den Nullwert und öffnet sich dann wieder in der Ebene senkrecht zu (010). Ähnliche Verhältnisse hat man bei den natürlichen Enstatitaugiten (auch als „Klinoenstatite" werden dieselben in der Literatur bezeichnet) angetroffen.

Bedeutsam sind auch die Beobachtungen von N. L. BOWEN[2]) in dem untersuchten System Diopsid-Forsterit und SiO_2 betreffend den Verlauf einer gravitativen Kristallisationsdifferentiation. Der Olivin

[1]) W. WAHL, TSCHERM. Min. Mitt. **26**, 1907, 1; s. z. B. auch A. F. HALLIMOND, Min. Mag. **17**, 1914, 97 und synthetische Versuche von G. ZINKE, N. Jahrb. f. Min. **1911**, II, 132.

[2]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **39**, 1915, 175.

reichert sich am Boden der Schmelzgefäße an, ebenfalls sinken die Kristalle des Pyroxens ab, während die Tridymitkristalle nach oben steigen.

Von dem durch BOWENS Arbeit nachgewiesenen lückenlos-isomorphen Verhalten der Reihe Diopsid-Klinoenstatit weicht nun die Reihe Diopsid-Enstatit erheblich ab. Die mineralogische Erfahrung lehrt, daß zwischen Diopsid und dem rhombischen Enstatit, namentlich an der Enstatitseite, nur eine ganz geringe Mischkristallbildung möglich ist. Hierin liegt auch der beste Beweis dafür, daß Klinoenstatit und Enstatit, welche sich sonst im wesentlichen nur durch die Auslöschungsschiefe auf (010) unterscheiden (22° bei Klinoenstatit, 0° bei Enstatit), zwei verschiedene Modifikationen des $MgO \cdot SiO_2$ sind (vgl. des weiteren die Erörterung des Systems $CaO \cdot SiO_2$-$FeO \cdot SiO_2$-$MgO \cdot SiO_2$, weiter unten). —

Für den monoklinen Amphibol Tremolit wird gewöhnlich die einfache, wasserfreie Formel $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ angegeben. Diese Verbindung wäre also im System SiO_2-MgO-CaO neben Diopsid als stabile Phase zu erwarten gewesen, ist indessen auch von FERGUSON und MERWIN in deren Untersuchung der Schmelzgleichgewichte des Systems noch nicht beobachtet worden. Im natürlichen Tremolit wurde immer ein Gehalt von einigen Prozenten Wasser angetroffen, den man bis dahin immer als sekundär betrachtet hatte, welchem aber doch wohl eine wichtige Rolle bei der Bildung des Minerals Tremolit zukommen muß. Es haben in der Tat sorgfältige Analysen von E. T. ALLEN und J. K. CLEMENT[1]) sowie von S. L. PENFIELD und F. C. STANLEY[2]) an ausgesucht reinem Material den Nachweis gebracht, daß ein Gehalt von 1,7 bis 2,5% Wasser zur Konstitution des Tremolits gehört, allerdings nicht als in stöchiometrisch strengen Verhältnissen vorhandener Bestandteil, sondern in fester Lösung (ähnlich wie bei den Zeolithen, s. Abschn. C). Beim Erhitzen über 800° im trockenen Luftstrom wird das Wasser kontinuierlich ausgetrieben, wobei das Mineral jedoch einheitlich bleibt und sich in seiner optischen Eigenart (Auslöschungswinkel, Brechungsindizes) kaum ändert. Wenn also eine einheitliche wasserfreie Verbindung $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ existenzfähig ist, so scheint sie doch weder in der Natur noch künstlich sich primär zu bilden. Die erwähnte Entwässerung verläuft übrigens reversibel, denn mit Wasser in einer Bombe auf 400° erhitzt, nimmt der geglühte Tremolit wiederum Wasser auf, und zwar nahezu bis zum ursprünglich vorhandenen Betrag.

Die in dem vollständigen System SiO_2-MgO-CaO nach den Untersuchungen von J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN[3]) auftretenden ternären Kristallarten zeigt folgende Tabelle I.

---

[1]) E. T. ALLEN und J. K. CLEMENT, Amer. Journ. of Sc. [4] **26**, 1908, 101. Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 317.

[2]) S. L. PENFIELD und F. C. STANLEY, Amer. Journ. of Sc. [4] **23**, 1907, 23.

[3]) Amer. Journ. of Sc. [4], **48**, 1919, 81—123.

Tabelle I.

	Krist. Syst.	Typus	Opt. Orient.	α	β	γ	Char.	A. W.
$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ Diopsid	monoklin	—	$c:\gamma = 38^1/_2{}^\circ$	1,664 – 1,666	1,671 – 1,673	1,694 – 1,695	+	2 V = 59°
$5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$	—	unregelmäßig gestreckte Körner	β // Längsrichtung	1,621	1,627	1,635	+	2 V ca. 80°
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, Åkermanit	tetragonal	stumpfe Prismen mit oft oktogonalen Querschnitten	—	1,631 ± 0,002	—	1,638 ± 0,002		
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, Monticellit	rhombisch	Körner	—	1,638 – 1,640	1,646	1,651 – 1,655	+	2 V = 85–90°

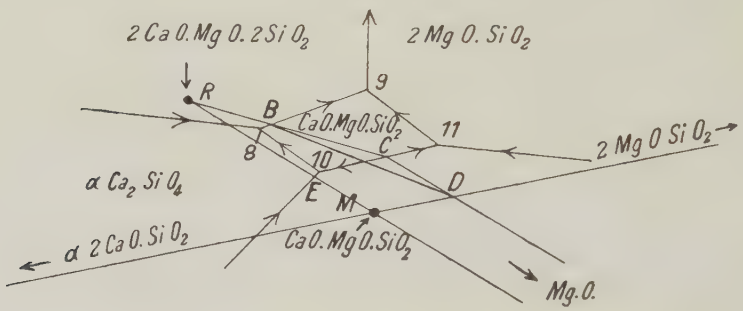


Fig. 142. Kristallisation der Monticellit-Mischkristalle.

Das ternäre Zustandsdiagramm gibt Fig. 136 wieder. Die darin enthaltenen invarianten Punkte sind in Tabelle II zusammengestellt; die Figur ist zwecks besserer Übersicht in Molekularprozenten entworfen, während in Tabelle II und sonst Gewichtsprozente angegeben sind.

Das Feld der Mischkristalle des Pseudowollastonits erstreckt sich auf ein Gebiet, welches einerseits von der Seitenlinie $CaSiO_3$—CaO, andererseits von der Linie $CaSiO_3$—$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ und einer Linie von den Punkten 44,4 CaO; 3,1 MgO; 52,5 SiO_2 auf dieser Linie und 46,7 CaO; 3,5 MgO; 49,8 SiO_2 auf der Linie $CaO \cdot SiO_2$—$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ eingefaßt wird.

Wollastonit-Mischkristalle erstrecken sich bis zu ca. 17 % Diopsid oder 3,2 % MgO bei höheren Temperaturen. Die gesättigte feste Lösung mit 17 % Diopsidgehalt zersetzt sich bei 1340 ± 5°, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von ALLEN und WHITE (Am. J. Sci. [4], **27**, 1909, 1).

Mischkristalle der Verbindung $5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$ sind bei ihren Schmelzpunkten nicht beständig. Das starke Ansteigen der Zersetzungstemperaturen der Mischungen in der Nähe dieser Verbindung führte zur Entdeckung dieser Kristallart; ihr inkongruenter Schmelzpunkt liegt wohl bei 1365 ± 5° C.

Diopsid bildet mit Forsterit, SiO_2 und Pseudowollastonit keine festen Lösungen, auch nicht mit $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, ist aber vollständig mit Klinoenstatit mischbar.

Tabelle II.

Punkte in der Fig. 136	Kristallphasen	Gewichtsprozente CaO	MgO	SiO_2	Temp. ±5 °C	Art des Quintupelpunktes
1	Diopsid + Tridymit + $5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$	30,6	8,0	61,4	1320°	Eutektikum
3	$5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$-Mischkristalle + Diopsid + $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	36,0	12,6	51,4	1350	Eutektikum
4	$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ + Forsterit + Diopsid	29,8	20,2	50,0	1157	Eutektikum
6	Pseudowollastonit + $3CaO \cdot 2SiO_2$ + $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	49,2	6,3	44,5	1377	Eutektikum
7	β-Ca_2SiO_4 + $3CaO \cdot 2SiO_2$ + $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	49,5	6,2	44,3	1387	Aufsteigende Gabelung
8	α-$2CaO \cdot SiO_2$ + Monticellit-Mischkristalle + $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	39,0	18,3	42,7	1436	Eutektikum
9	Forsterit + Monticellit-Mischkristalle + $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	33,3	22,3	44,4	1436	Aufsteigende Gabelung
10	MgO + Monticellit-Mischkristalle + α-$2CaO \cdot SiO_2$	37,3	22,3	40,3	1498	Aufsteigende Gabelung
11	MgO + Monticellit-Mischkristalle + Forsterit	32,1	26,4	41,5	1502	Absteigende Gabelung
12	CaO + MgO + α-$2CaO \cdot SiO_2$	nicht genau bestimmt			>1900	Eutektikum
13	Pseudowollastonit + $5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$ + $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	36,7	12,3	51,0	1365	Absteigende Gabelung
14	Pseudowollastonit + Wollastonit-Mischkristalle + $5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$-Mischkristalle	31,4	7,6	61,0	1340	Umwandlungspunkt
15	Pseudowollastonit + Wollastonit-Mischkristalle + Tridymit	31,3	7,2	61,5	1335	Umwandlungspunkt
16	Tridymit + Wollastonit-Mischkristalle + $5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$-Mischkristalle	nahezu wie b. Punkt 15			1330	Aufsteigende Gabelung

Monticellit[1]) nimmt Forsterit in fester Lösung auf, und zwar bis zur Konzentration von 10% $2MgO \cdot SiO_2$ (bei 32,0 CaO; 28,8 MgO; 39,2 SiO_2). Der Zersetzungs-

[1]) Über das Vorkommen des Monticellits in magmatischem Gestein (Alnöit) s. besonders N. L. Bowen, Journ. Washingt. Acad. Sc. **11**, 1921, 278—281. Man hatte den Monticellit bis dahin immer nur für ein Kontaktmineral gehalten (vgl. Abschn. F.). Die Bildung des Monticellits in basischen Gesteinen, gleichzeitig mit Melilith studierte derselbe Autor (s. Amer. Journ. of Sc. [5] **3**, 1922, 1—34); s. auch weiter unten.

punkt des reinen Monticellits läßt sich durch einfache Abkühlung einer Schmelze seiner Zusammensetzung nicht bestimmen. Nach Fig. 142 kristallisiert aus einer solchen Schmelze zuerst MgO (längs ME), dann $MgO + \alpha\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2$ (von E bis Punkt 10). Alsdann wird MgO unter Bildung von $\alpha\text{-}2\,CaO \cdot SiO_2$ und eines Mischkristalls resorbiert, der eine Zusammensetzung zwischen M und D besitzt. C ist der Zersetzungspunkt der an Forsterit gesättigten Mischkristalle D; das Gebiet B—9—11—C ist das Feld der Mischkristalle D, entsprechend B—8—10—C das der monticellitreicheren Mischkristalle M—D.

Die Verbindung $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$ entspricht nahezu der von W. T. SCHALLER (U. S. Geol. Surv. Bull. No. 610, 1916) gegebenen Formel $8\,CaO \cdot 4\,MgO \cdot 9\,SiO_2$ für den Åkermanit. Das von SCHALLER beschriebene Mineral hat die Brechungsindizes

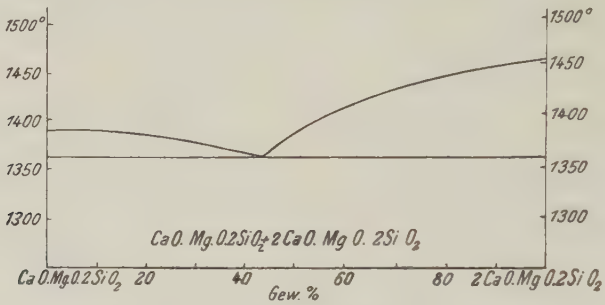


Fig. 143. Das Teilsystem Diopsid-Åkermanit.

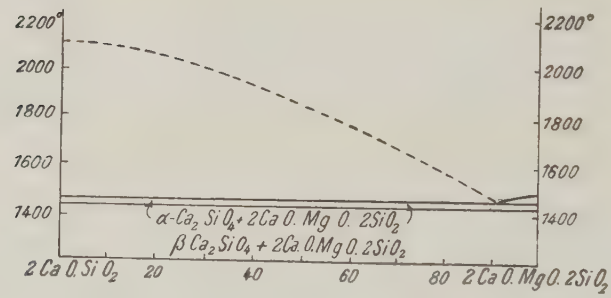


Fig. 144. Das Teilsystem Ca_2SiO_4-Åkermanit.

$\omega = 1{,}633$ und $\varepsilon = 1{,}639$, während für den künstlichen Körper $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$ gilt: $\omega = 1{,}631$; $\varepsilon = 1{,}638$. Es gelang nicht, eine der SCHALLERschen Formel genau entsprechende Verbindung im vorliegenden System CaO—MgO—SiO_2 darzustellen.

Die binären Teilsysteme $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$—$2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$ sowie $2CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$—$2\,CaO \cdot SiO_2$ werden in den Diagrammen Fig. 143 und 144 wiedergegeben. Mischkristalle treten im System $CaO \cdot SiO_2$—$2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$ (Wollastonit—Åkermanit) auf bis zur Konzentration 23 % Åkermanit + 77 % Pseudowollastonit (entsprechend 46,5 CaO; 3,5 MgO; 50 SiO_2) bezw. 60—70 % Åkermanit + 30—40 % Wollastonit (mit 43,5 CaO; 10 MgO; 46,5 SiO_2 entsprechend einer vielleicht unbeständigen Verbindung $3\,CaO \cdot MgO \cdot 3\,SiO_2$ (Fig. 145).

Versuche, welche bezweckten, die Mischbarkeit von Wollastonit und Diopsid mit SiO_2 im ternären System zu bestimmen[1]), ergaben eine jedenfalls nur geringe Erstreckung

[1]) J. B. FERGUSON und H. E. MERWIN, Amer. Journ. of sc. [4] **48**, 1919, 165—189.

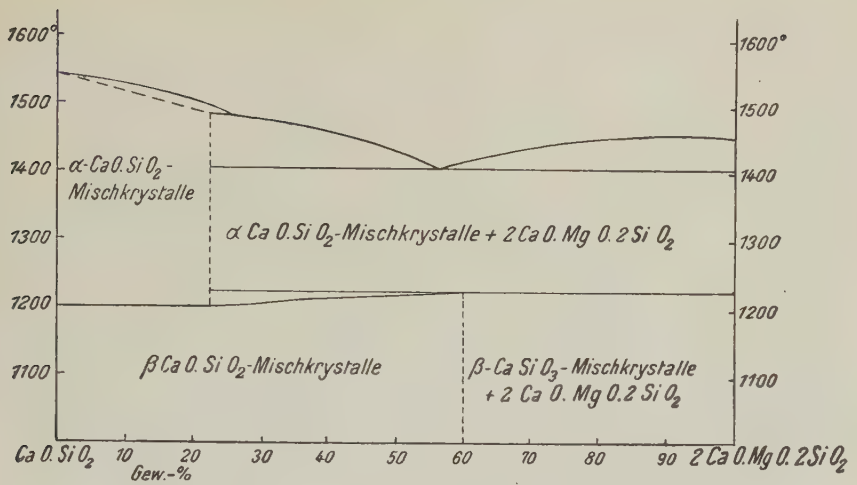


Fig. 145. Das Teilsystem $CaSiO_3$-Åkermanit.

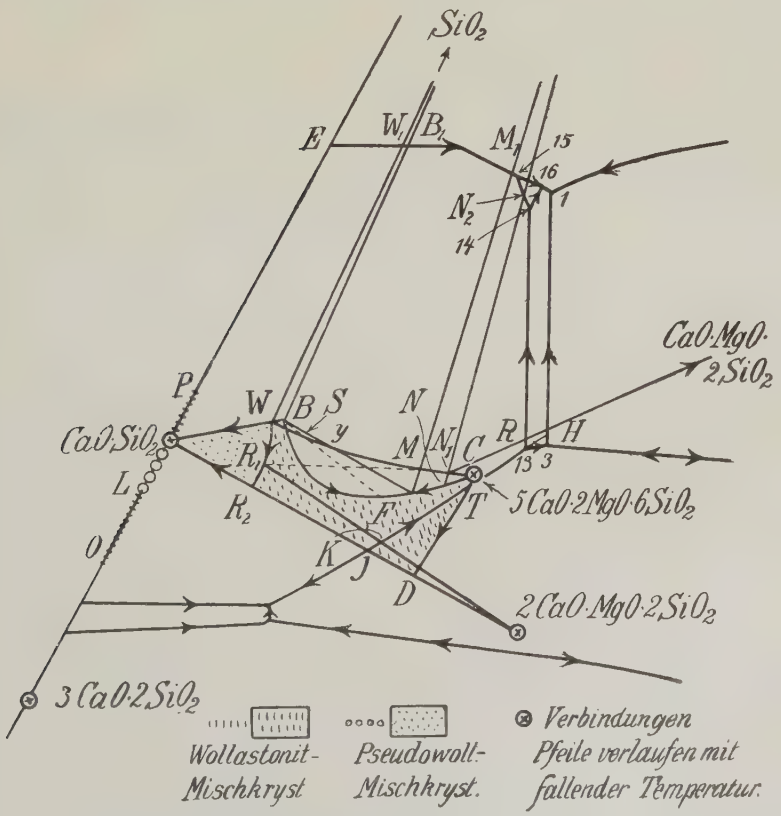


Fig. 146. Die ternären Mischkristalle im System SiO_2-MgO-CaO (nach Ferguson und Merwin).

des Mischkristallgebietes von der Pseudowollastonit—Diopsid-Linie ins Innere des darstellenden Dreiecks hinein. Im System Wollastonit—Diopsid— Åkermanit dagegen erstrecken sich die wollastonitartigen Mischkristalle auf ein weites Feld des darstellenden Dreiecks, und es ist in Anbetracht der gesteigerten Löslichkeit des Diopsids bei niedrigeren Temperaturen eine größere Ausdehnung des Mischkristallgebietes bei solchen anzunehmen.

Auf der Wollastonit—Diopsid-Linie liegt ein Temperatur-Maximum der Umwandlung bei 1365°, welches auf der Verlängerung der Linie Diopsid—5 CaO · 2 MgO · 6 SiO_2 liegt. Die letztere Verbindung ist durch die Untersuchung der Mischkristall-Umwandlungen als tatsächlich existierend nachgewiesen und bildet ihrerseits Mischkristalle mit CaO · SiO_2 und 2 CaO · MgO · 2 SiO_2, desgleichen mit den Mischkristallen dieser beiden Kristallarten. Die Zersetzungstemperaturen der Mischkristalle zwischen dem an Diopsid gesättigten CaO · SiO_2-Kristall und der Verbindung 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO_2 haben ein Minimum (bei F in Fig. 146). Wahrscheinlich existieren auch noch in beschränktem Maße ternäre Mischkristalle von CaO · SiO_2 und 2 CaO · MgO · 2 SiO_2 mit 3 CaO · 2 SiO_2 nach der Linie CaO · SiO_2—3 CaO · 2 SiO_2 zu, doch wurden darüber keine eingehenderen Untersuchungen angestellt.

Erklärungen zu Fig. 146:

F ist der in Punkt 14 beständige Mischkristall, entsprechend M in P. 16, N in P. 1, T in P. 3, R_1 in P. 13, C längs der Linie H—13 beständig. H ist das Maximum der Temperatur auf Linie 1—3. Vielleicht fallen die Punkte R_1 und R_2 zusammen. Die Zersetzungspunkte von B und F sind gleich dem Schmelzpunkt in P. 14 (1340°), entsprechend von C gleich P. 13 (1365°).

Mischungen des Gebietes	liefern
CaO · SiO_2-EW_1W	längs Linie E—15: Mischungen von Pseudowollastonit-Mischkristallen AW und SiO_2.
CaO · SiO_2-WR_2 .	homogene Pseudowollastonit-Mischkristalle.
WW_1B_1B . . .	SiO_2 + Wollastonit-Mischkristalle B + Pseudowollastonit-Mischkristalle W; Endpunkt der Kristallisation ist P. 15.
R_2R_1KJ	längs Linie J—13: Åkermanit + Pseudowollastonit-Mischkristalle R_2R_1.
R_1CTK	Åkermanit + 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO_2 + Pseudowollastonit-Mischkristalle R_1, Endpunkt P. 13.
R_1WC	längs Linie 14—13: Gemenge von Mischkristallen R_1W + 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO_2-Mischkristallen CF; die Verbindungslinien der darstellenden Punkte der zwei Arten von Mischkristallen sind Tangenten an die Kurve WC und bedecken das Gebiet R_1WC.
WBS.	Pseudowollastonit-Mischkristalle W + Wollastonit-Mischkristalle B + Mischkristalle F. Endpunkt der Kristallisation ist P. 14.
BSy	längs 14—16: Wollastonit-Mischkristalle B + Mischkristalle F—M.
BB_1MM_1y . .	Wollastonit-Mischkristalle B + Mischkristalle M + SiO_2; Endpunkt ist P. 16.
M_1M—15—N_2N_1	längs 16—1: SiO_2 + Mischkristalle MN.
N_1N_2—14—R . .	SiO_2 + Diopsid + Mischkristall N; Endpunkt ist P. 1.
N_1R—13—TC. .	längs 1—3: Diopsid + 5 CaO · 2 MgO · 6 SiO_2-Mischkristalle.

Die Bestimmung der Umwandlungs-Intervalle mit Hilfe thermischer Methoden war infolge der Reaktionsträgheit nicht möglich. Die Umwandlungsfläche längs der CaO · SiO_2—CaO · MgO · 2 SiO_2-Linie ist jedenfalls nach aufwärts konvex. Trägt man die Temperaturen des experimentell ermittelten Beginns der Umwandlungen und Zerfallsreaktionen senkrecht über dem Konzentrations-Diagramm auf, so erhält man im Verein mit den gegebenen Schmelztemperaturen eine übersichtliche räumliche Darstellung der gesamten Verhältnisse.

Das ternäre System SiO_2-MgO-MnO

Natürlicher Tephroit enthält oft isomorphe Beimengungen von Forsterit. St. Kallenberg[1]) bemühte sich, das Teilsystem $2MgO \cdot SiO_2$-$2MnO \cdot SiO_2$ durch Schmelzversuche festzustellen, doch können seine Ergebnisse nur als orientierend betrachtet werden; wahrscheinlich ist eine lückenlose Reihe von Mischkristallen zwischen beiden Silikaten (nach Typus I der Roozeboomschen Diagramme) vorhanden, alle Mischkristalle besitzen rhombische Symmetrie, tafligen Habitus, ziemlich starke Doppelbrechung, negativen Charakter, mittlere Lichtbrechung, zwischen 30 und 0% Gehalt an $MgO \cdot SiO_2$ größer als 1,740.

Das Teilsystem $MgO \cdot SiO_2$-$MnO \cdot SiO_2$ bietet ein gewisses theoretisches Interesse, insofern hier wahrscheinlich ein einfaches Beispiel für eine isodimorphe Reihe von Mischkristallen mit Übergangspunkt vorliegt (vgl. S. 112, Fig 45). Nach P. Lebedew[2]) kristallisieren die Schmelzen von 0 bis ca. 50 Mol.-% $MnO \cdot SiO_2$ rhombisch, diejenigen von ca. 50—100% $MnO \cdot SiO_2$ dagegen triklin. Die Erstarrungspunkte steigen fast geradlinig vom Mangan- zum Magnesiumsilikatpunkte an; auf einen Knick wurde nur aus dem optischen Befunde geschlossen.

Das ternäre System SiO_2-CaO-TiO_2

Neben dem Perowskit $CaO \cdot TiO_2$, Rutil und Ilmenit, ist das wichtigste Titanmineral der Eruptivgesteine der Titanit, $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$. S. Smolensky[3]) berichtete über eine Schmelzuntersuchung mit Systemen aus Silikaten und Titanaten, die freilich nur mehr den Charakter eines orientierenden Vorversuches trägt. Er kam zu folgenden Ergebnissen:

Eine Schmelze von der Zusammensetzung $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ erstarrte bei 1221° zu Titanitkristallen[4]), welche nach ihren optischen Eigenschaften identifiziert werden konnten. Titanit scheint indessen inkongruent zu schmelzen, denn man findet in dem Schmelzprodukt dunkle Einlagerungen, welche sehr wahrscheinlich Perowskit sind.

Aus sechs intermediären Punkten leitete Smolensky eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen zwischen $CaO \cdot SiO_2$ und $CaO \cdot TiO_2$ mit einem Minimum ab. An Stelle des kontinuierlichen Minimums kann jedoch fast ebensogut ein Knick, d. h. ein Eutektikum angenommen werden. Im festen Zustande soll ein Zerfall der Mischkristalle stattfinden, obwohl die ungenügende kristallographische Beschreibung der Erstarrungsprodukte damit kaum im Einklang ist.

Das ternäre System SiO_2-CaO-P_2O_5 ist für das Zusammenvorkommen von Silikaten und Phosphaten bei der Erstarrung ihrer gemengten Schmelzen von hervorragendem Interesse; letzten Endes ist von seiner Klärung doch die primäre Kristallisation des accessorischen Apatits zu erwarten. Über die Gleichgewichte in diesem

---

[1]) St. Kallenberg, Zeitschr. f. anorg. Ch. **88**, 1914, 355.
[2]) P. Lebedew, Zeitschr. f. anorg. Ch. **70**, 1911, 309.
[3]) S. Smolensky, Zeitschr. f. anorg. Ch. **73**, 1912, 293.
[4]) S. a. Angaben von P. von Sustschinsky, Zeitschr. f. Krist. **38**, 1903, 264.

so interessanten System gibt eine Untersuchung von O. NIELSEN[1]) einige Anhaltspunkte. Die Schmelzkurve von SiO_2-$3CaO \cdot P_2O_5$ zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 1630° und der Zusammensetzung $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2$. Im festen Zustande des Systems erfolgten Umwandlungen.

Die synthetische Untersuchung des Systems, dessen Kenntnis Vorbedingung für die genaue Festlegung der Bildungsverhältnisse des Apatits aus dem Magma ist, ergibt also ein sehr viel verwickelteres Verhalten, als man nach dem natürlichen Vorkommen wohl vermuten sollte, wo Apatit fast als der einzige phosphatführende Bestandteil der Magmengesteine gilt. Außer ihm werden nur noch die Phosphate seltener Erden, so der Monazit, $CePO_4$ und der Xenotim, YPO_4, als primäre Ausscheidungen aus dem Magma beobachtet, der letztere überdies wohl bloß in den eigentlichen Pegmatitgesteinen.

Das ternäre System SiO_2-CaO-MnO

Eine orientierende Untersuchung über das Teilsystem $2CaO \cdot SiO_2$-$2MnO \cdot SiO_2$ gab ST. KALLENBERG[2]). Da indessen die Schmelzversuche im Kohleofen in Platinschälchen mittels des DOELTERschen Heizmikroskops angestellt wurden, ist ihnen nur beschränkter orientierender Wert zuzuschreiben. KALLENBERG deutet seine Ergebnisse durch Annahme einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen zwischen Tephroit und α-$2CaO \cdot SiO_2$, mit einem Minimum bei 10% Calciumorthosilikat. Die Umwandlungen des α-$2CaO \cdot SiO_2$ in die β- und die γ-Modifikation wird auch in den calciumreicheren Mischkristallen merklich, denn diese zeigen bei gewöhnlicher Temperatur den Typus der γ-Form des Calciumorthosilikates. Eine Mischung zu ungefähr gleichen Teilen $2CaO \cdot SiO_2$ und $2MnO \cdot SiO_2$ entspricht dem Glaukochroit von Franklin[3]): die mittlere Lichtbrechuung der künstlichen Kristalle dieser Art ist 1,70, diejenige der natürlichen 1,72, die Dichten sind bezw. 3,39 und 3,407, beide sind rhombisch kristallisiert. Eine genaue Nachprüfung der Versuchsergebnisse KALLENBERGS wäre erwünscht.

Das Teilsystem $CaO \cdot SiO_2$-$MnO \cdot SiO_2$ untersuchte A. S. GINSBERG[4]); die Mischungen der Schmelzen dieser beiden Komponenten kristallisieren zu einer lückenlosen Reihe von monoklinen Mischkristallen, mit einem Minimum der Erstarrungstemperatur bei 1180° und 12,8 Mol.-% $CaO \cdot SiO_2$. Zwischen 15 und 30% $CaO \cdot SiO_2$ zeigen die Mischkristalle ein ausgesprochenes Maximum der Härte[5]). Die Beziehungen der monoklinen Mischkristalle zu dem triklinen Rhodonit sind noch nicht klargelegt. Die in der Natur vorkommenden Mischkristalle (Mn, Ca) sind triklin und werden als Bustamit bezeichnet.

Das ternäre System SiO_2-CaO-Li_2O untersuchte R. SCHWARZ[6]) unvollständig. Die Verbindung $Ca_2SiO_4 \cdot Li_4SiO_4$ ist bis 952° beständig. Desgl. das ternäre System SiO_2-ZrO_2-Li_2O, in welchem die Verbindung $2Li_4SiO_4$-$3ZrSiO_4$ stabil ist und bei 1152° kongruent schmilzt.

Das ternäre System SiO_2-TiO_2-MnO enthält im Teilsystem $MnO \cdot SiO_2$-$MnO \cdot TiO_2$ nach S. SMOLENSKY[7]) ein Eutektikum bei 22 Mol. —% $MnO \cdot TiO_2$

---

[1]) O. NIELSEN, Ferrum, **10**, 1913, 97. Die Verbindung $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$ ist in den Thomasschlacken von großer Bedeutung (vgl. T. DIECKMANN u. E. HOUDREMONT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **120**, 1922, 129—149).

[2]) ST. KALLENBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. **88**, 1914, 355.

[3]) S. L. PENFIELD und C. H. WARREN, Amer. Chem. Journ. **8**, 1899, 339.

[4]) A. S. GINSBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. **59**, 1908, 346.

[5]) N. KURNAKOW und S. SCHEMTSCHUCHNY, Zeitschr. f. anorg. Ch. **60**, 1908, 53.

[6]) R. SCHWARZ, Zeitschr. f. anorg. Ch. **115**, 1921, 87—99.

[7]) S. SMOLENSKY, Zeitschr. f. anorg. Ch. **73**, 1912, 293.

und der Temperatur von 1120°. $MnO \cdot TiO_2$ (als Mineral Pyrophanit, Schmelzpunkt 1404°, s. S. 209) nimmt beträchtliche Mengen MnO-SiO_2 in fester Lösung auf. Bei 1050° scheint eine Entmischung oder Umwandlung in diesen Mischkristallen stattzufinden.

Die ternären Systeme Al_2O_3-FeO-MgO und Fe_2O_3-FeO-MgO

Aus einer Betrachtung der Analysen und Dünnschliffe magmatischer Spinell-Magnetit-Ausscheidungen leitet J. H. L. Vogt[1]) ab, daß die Spinelle $MgO \cdot Al_2O_3$ bis $FeO \cdot Al_2O_3$ eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, daß jedoch das Aluminium im Spinell nur bis zu einem geringen Betrage durch dreiwertiges Eisen ersetzt werden kann, höchstens etwa 10% (Mg, Fe)$O \cdot Fe_2O_3$ auf 90% (Mg, Fe)$O \cdot Al_2O_3$. Magnetit scheint andererseits etwas Mg und keine merklichen Mengen Al in isomorpher Vertretung von Fe·· bezw. Fe··· aufnehmen zu können. Das Eutektikum zwischen Spinell und Magnetit liegt nach der Schätzung von Vogt bei etwa 3% Spinell und 97% Magnetit. Wie immer bedarf dieser deduktive Schluß noch der experimentellen Bestätigung, um als sicher angenommen werden zu können.

Das ternäre System Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO. Mischungen von $CaCO_3$, Fe_2O_3 und Al_2O_3 in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, liefern nach E. D. Campbell[2]) Mischkristalle von Calciumferrit und -Aluminat. Die vorliegenden Angaben haben nur orientierenden Charakter.

Das ternäre System Al_2O_3-MgO-CaO

Das genannte System zeigt nach den Untersuchungen von G. A. Rankin und H. E. Merwin[3]) ganz einfache Verhältnisse, insofern als Bodenkörper nur die drei Komponenten, die binären Verbindungen Spinell und eine Reihe von Calciumaluminaten, aber keine ternären Verbindungen auftreten.

Die thermischen Daten wurden mit Hilfe des Abschreckverfahrens erhalten. Die Kristallisationsfelder und die Isothermen bis 1600° sind aus der nachstehenden Fig. 147 ersichtlich. Die Grenzlinien bis 1600° sind auf 1%, die invarianten Punkte bis auf $^1/_2$% genau festgelegt. Die Pfeile auf den Grenzkurven zeigen die Richtung fallender Temperatur an. Man ersieht aus dem Diagramm, daß nur die Punkte 2 und 3 (Tab.) Eutektika sind, die anderen aber Übergangspunkte (aufsteigende Gabelpunkte s. S. 133). Die mit dem Doppelpfeil vermerkte Grenzlinie zwischen den Feldern für CaO und $3CaO \cdot Al_2O_3$ ist eine inkongruente.

---

[1]) J. H. L. Vogt, Videnskab. Selskab. Skrift. 1910, math.-natw. Kl. Nr. 5.

[2]) E. D. Campbell, Journ. Ind. a. Engin. Chem. **11**, 1919, 116.

[3]) G. A. Rankin und H. E. Merwin, Zeitschr. f. anorg. Ch. **96**, 1916, 291.

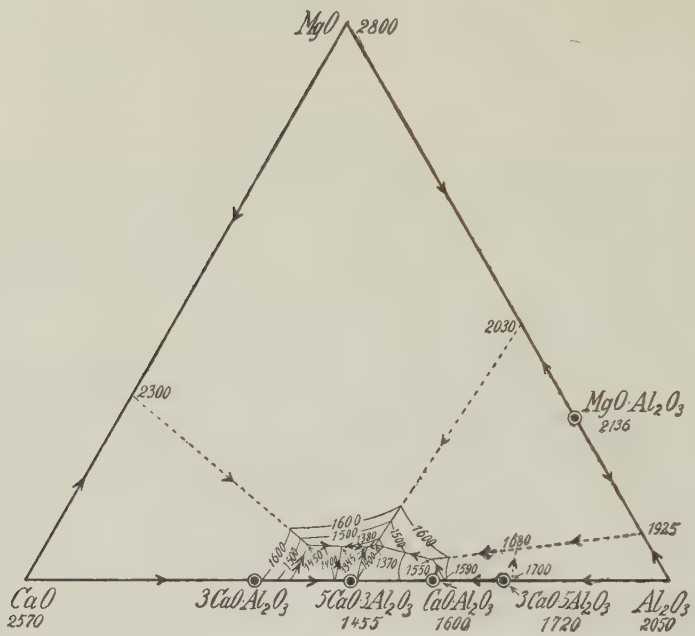


Fig. 147. Das ternäre System Al_2O_3-MgO-CaO (nach RANKIN und MERWIN).

Invariante Punkte	Zusammensetzung in Gew.-% CaO	Al_2O_3	MgO	Bodenkörper im Gleichgewicht	Charakteristik des Punktes	Temperatur
1	51,5	42,3	6,2	CaO; MgO; $3CaO \cdot Al_2O_3$	Übergangspunkt	$1450^0 \pm 5^0$
2	46	47,7	6,3 [1])	MgO; $3CaO \cdot Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$	Eutektikum	$1345^0 \pm 5^0$
3	41,5	51,8	6,7	MgO; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$	Eutektikum	$1345^0 \pm 5^0$
4	40,7	52,4	6,9	MgO; $CaO \cdot Al_2O_3$; $MgO \cdot Al_2O_3$	Übergangspunkt	$1370^0 \pm 5^0$
5	33,3	63,2	3,5	$MgO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $3CaO \cdot 5Al_2O_3$	Übergangspunkt	$1550^0 \pm 5^0$
6	21	74	5	$MgO \cdot Al_2O_3$; Al_2O_3; $3CaO \cdot 5Al_2O_3$	Übergangspunkt	$1680^0 \pm 20^0$

[1]) Die Zahlen für den Punkt 2 in der Originalmitteilung enthalten einen Fehler, es war im Widerspruch mit der Fig. angegeben: 51% CaO; 42,7% Al_2O_3; 6,3% MgO.

Das ternäre System CaO-P_2O_5-$CaCl_2$ sei im Zusammenhang mit dem **ternären System CaO-P_2O_5-$CaFl_2$** behandelt.

Unter den ersten Ausscheidungen des sich abkühlenden Magmas ist besonders der Apatit vertreten, der in den Spielarten des Chlor- und des Fluorapatits der Zusammensetzung $3(Ca_3(PO_4)_2) \cdot CaCl_2$ bezw. $CaFl_2$ auftritt. Seine frühe Bildung trotz des geringen Phosphatgehaltes in den Magmen — die Gesteine führen selten mehr als 0,4% P_2O_5 — läßt auf eine sehr geringe Löslichkeit des Apatits im Silikat-Schmelzfluß schließen. Zur quantitativen Erforschung dieser Verhältnisse hat R. NACKEN[1]) zunächst die Gleichgewichte im Teilsystem $Ca_3(PO_4)_2$-$CaCl_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$-$CaFl_2$ festgestellt.

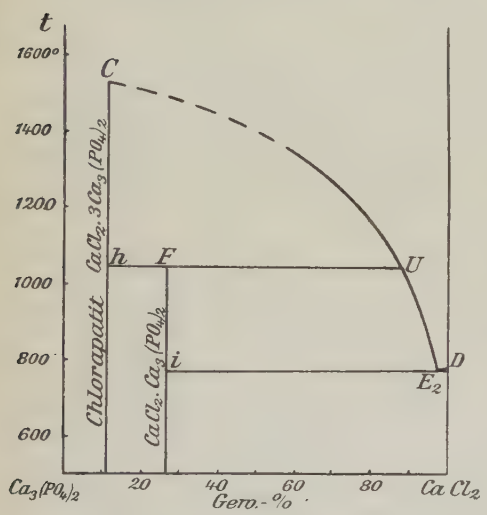


Fig. 148. Das System $Ca_3(PO_4)_2$-$CaCl_2$ (nach NACKEN).

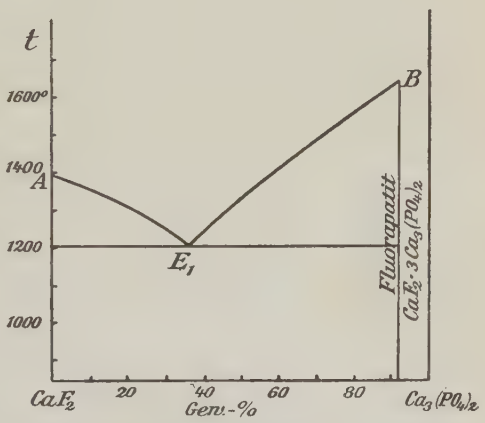


Fig. 149. Das System $Ca_3(PO_4)_2$-$CaFl_2$ (nach NACKEN).

Das binäre Teilsystem $Ca_3(PO_4)_2$-$CaCl_2$ ist durch das Auftreten einer inkongruent schmelzenden Verbindung gekennzeichnet, von der Zusammensetzung $Ca_3P_2O_8 \cdot CaCl_2$ (Chlorcalciumwagnerit) neben den kristallisierten Phasen $CaCl_2$ und Chlorapatit. Für die Daten der Gleichgewichte vgl. die Tabelle und die Darstellung im Zustandsdiagramm Fig 148. Der Schmelzpunkt des reinen Chlorapatits wurde optisch zu ca. 1530° festgestellt. Über synthetischen Chlorapatit berichtet auch F. ZAMBONINI[2]); der gleiche Autor hebt übrigens hervor, daß in vielen natürlichen Apatiten das Verhältnis des Phosphates zu dem Halogenid größer als 3, bisweilen auch ein Überschuß an CaO vorhanden sei (s. u.)

[1]) R. NACKEN, Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 545.
[2]) F. ZAMBONINI, Compt. rend. **162**, 1916, 919.

Das binäre Teilsystem $Ca_3P_2O_8$-$CaFl_2$. NACKEN fand für den reinen Flußspat als Schmelzpunkt 1392°, während A. L. DAY[1]) dafür 1387° angibt. Der Schmelzpunkt des Fluorapatits $3(Ca_3P_2O_8) \cdot CaFl_2$ lag außerhalb des Versuchsbereiches, jedenfalls also höher als 1600° und ließ sich zu etwa 1650° durch Extrapolation angeben. Zum Unterschied von den entsprechenden Verhältnissen im vorhergehend angeführten Systeme kristallisieren Mischungen zwischen Fluorapatit und Flußspat ohne intermediäre Verbindung[2]), auch ohne Mischkristallbildung, mit einem Eutektikum bei 1205° und 36 Gew.-% $Ca_3P_2O_8$ und 64% $CaFl_2$ (Fig. 149).

Die natürlichen Apatite sind meist Mischkristalle des Fluor- und Chlorapatits, gehören also dem quaternären System CaO-P_2O_5-$CaCl_2$-$CaFl_2$ an (S. 271f.).

Besonders sei noch hervorgehoben, daß eine Umwandlung, wie sie von M. AMADORI[3]), an dem mit dem Apatit nahe verwandten $3(Pb_3P_2O_8) \cdot PbFl_2$, von W. EISSNER[4]) durch Kristallwinkelmessungen bezw. thermisch an Pyromorphit, Vanadinit und Mimetesit nachgewiesen wurde, beim Apatit bislang nicht bekannt ist. EISSNER vermutet eine solche bei sehr tiefer Temperatur.

Bezeichnung in Fig. 148 und 149	Zusammensetzung in Gew.-%			Art des Gleichgewichts	Temperatur
	$CaCl_2$	$CaFl_2$	$Ca_3P_2O_8$		
A	0	100	0	Schmelzpunkt von $CaFl_2$	1392°
E_1	0	64	36	Eutektikum von $CaFl_2$ + Fluorapatit	1205°
B	0	7,8	92,2	Schmelzpunkt von Fluorapatit	ca. 1650°
D	100	0	0	Schmelzpunkt von $CaCl_2$	772°
E_2	fast 100	0	fast 0	Eutektikum von $CaCl_2$ + $CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8$	770°
U	12	0	88	Inkongruenter Schmelzpunkt von $CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8$	1040°
F	26,3	0	73,7	Zusammensetzung des Chlorcalcium-Wagnerits	
C	10,7	0	89,3	Schmelzpunkt des Chlorapatits	1530°

[1]) Bei F. W. CLARKE, The Data of Geochemistry, 1911, 279.

[2]) Das angebliche rhombische Mineral Spodiosit, $Ca_3P_2O_8 \cdot CaFl_2$, ist von fraglicher Beschaffenheit, da es immer zersetzt gefunden sein soll.

[3]) M. AMADORI, Atti d. Accad. d. Lincei, Rom **21**, II, 1912, 768. Vom gleichen Autor eine Übersicht der Pyromorphitgruppe nach ihrem physikalisch-chemischen Verhalten s. Gazz. Chim. ital. **49**, I, 1919, 38—102.

[4]) W. EISSNER, Dissertat. Leipz. 1913.

Dichte und optische Daten der Bodenkörper in den Systemen $Ca_3P_2O_8$-$CaCl_2$ und $Ca_3P_2O_8$-$CaFl_2$

Verbindung	Kristallform	Habitus	Dichte	Lichtbrechg. für Na-Licht ω	Lichtbrechg. für Na-Licht ε	Doppelbrechung ε-ω	Opt. Charakter
Flußspat	regulär	Skelette, manchmal Würfelchen	—	—	—	—	
$CaCl_2$	?[1])	stark verzwillingte Aggregate	—	—	—	doppelbrechend	
Fluorapatit	hexagonal-bipyramidal	Nadeln mit Absonderung nach (0001)	ca. 3,18	1,6325	1,630	— 0,003	negat.
Chlorapatit	„	kurzprismatische Säulen	—	1,667	—	sehr schwach	negat.
Chlorcalcium-wagnerit	rhombisch	(001) (110) und manchmal (100). $\measuredangle(110):(1\bar{1}0) = 96^\circ 33'$	3,17	im Mittel $\alpha = 1{,}658$		stark	

Im Anschluß an die Systeme, in denen der Apatit als Kristallart auftritt, seien noch kurz genannt:

das ternäre System CaO-P_2O_5-SO_3, in dem der Sulfat-Apatit $3(Ca_3P_2O_8) \cdot CaSO_4$ auftritt;

das ternäre System CaO-P_2O_5-CO_2 mit den beiden Kristallarten Karbonat-Apatit, $3(Ca_3P_2O_8) \cdot CaCO_3$ und Dahllit, von gleicher Zusammensetzung wie der Karbonatapatit, aber von diesem doch verschieden[2]);

das ternäre System CaO-P_2O_5-H_2O, mit Hydroxyapatit (im Knochenphosphat) der Zusammensetzung $3(Ca_3P_2O_8) \cdot Ca(OH)_2$[3]).

Der Voelckerit sei hier nochmals kurz erwähnt als Glied der Apatitgruppe, von der Zusammensetzung $3(Ca_3P_2O_8) \cdot CaO$. Nach Zambonini[4]) ist er in geringem Maße in manchen gewöhnlichen Apatiten vertreten, welche einen Überschuß an CaO verraten. S. dazu auch die Ansichten von A. F. Rogers[5]); Schmelzpunkt 1540°[6]).

Das ternäre System MgO-P_2O_5-$MgFl_2$ ist durch das Auftreten der Kristallart $Mg_3P_2O_8 \cdot MgFl_2$ als Wagnerit von Interesse. H. Winter[7]) bestimmte das Zustands-

[1]) Die Angabe, daß Chlorcalcium als reguläres Sublimationsprodukt am Vesuv beobachtet wurde, ist fraglich. Auch O. Menge (Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 197) fand das synthetische Chlorcalcium anisotrop.

[2]) R. Brauns, N. Jahrb. f. Min.-Beil.-Bd. **41**, 1917, 74.

[3]) S. dazu die ausführliche Untersuchung von R. Basselt über das System CaO-P_2O_5-H_2O, Journ. Chem. Soc. Lond. **111**, 1917, 620. W. T. Schaller, Bull. U. S. Geol. Surv. **509**, 1912, 100.

[4]) F. Zambonini, Compt. rend. **162**, 1916, 919.

[5]) A. F. Rogers, Amer. Journ. of Sc. [4] **33**, 1912, 475; s. a. O. Grosspietsch, Zeitschr. f. Krist. **54**, 1914, 463.

[6]) Th. Dieckmann und E. Houdremont, Zeitschr. f. anorg. Ch. **120**, 1922, 137 f.

[7]) H. Winter, Dissert. Leipzig 1913.

diagramm für die Bildung dieser Verbindung aus Schmelzen der Komponenten $MgFl_2$ und $Mg_3P_2O_8$. Der Wagnerit schmilzt kongruent bei 1253° und erfährt bei etwa 845° eine umkehrbare Umwandluung. Der gleiche Autor beobachtete in den Systemen $BaO-P_2O_5-BaFl_2$ und $BaO-P_2O_5-BaFl_2$ bezw. $SrO-P_2O_5-SrCl_2$ und $SrO-P_2O_5-SrFl_2$ Baryum- und Strontiumapatite von großer Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Apatit.

System $PbO-P_2O_5$ und Verwandte. Vgl. AMADORI (Gazz. chem. ital. **49**, I, 1919, 38).

Die Analogie der Apatitgruppe zur Gruppe des hexagonalen Pyromorphits, Vanadinits und Mimetesits zeigt sich in folgenden Angaben über die kongruente Schmelzbarkeit letzterer Mineralarten (an künstlichen Präparaten):

Chlor-Pyromorphit . .	$3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$	Schmelzpunkt	1156°
Fluor-Pyromorphit . .	$3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbFl_2$	„	1098°
Chlor-Vanadinit . . .	$3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$	„	990°
Fluor-Vanadinit . . .	$3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbFl_2$	„	916°
Chlor-Mimetesit . . .	$3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$	„	1140°
Fluor-Mimetesit . . .	$3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbFl_2$	„	1042°

Ein dem Voelckerit entsprechender Pyromorphit $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbO$ wurde indessen nicht gefunden. Wohl aber existieren Verbindungen vom Typus $Pb_3(RO_4)_2 \cdot 5PbO$ (R = P, As, V), die kongruent schmelzen, desgleichen ein kongruent schmelzender Körper $Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbO$, inkongruent aber ist $Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbO$. Die Chlor- und Fluor-Derivate sind völlig isomorph und lückenlos ineinander mischbar. Im Gegensatz zu den Apatiten enthalten die natürlichen Pyromorphite kein Fluor.

d) Mineralische Vierstoffsysteme

Die nun abzuhandelnden quaternären Systeme sind sämtlich noch nicht in ihren Einzelheiten bekannt; dagegen sind einzelne von ihnen bereits durch einige einfache Schnitte ternärer Teilsysteme, durch einige binäre Teilsysteme ihrer Verbindungen usw. erschlossen.

Das quaternäre System $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO$

Orientierende Vorversuche von V. SCHUMOFF-DELEANO[1]; ohne besonderen Wert.

a) Besonders wichtig ist die Untersuchung von O. ANDERSEN[2]) über das ternäre Teilsystem Anorthit-Forsterit-SiO_2. Dieses System ist ein ternärer Durchschnitt durch das darstellende Tetraeder des Vierstoffsystems $SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO$, wie es uns in Fig. 150 vor Augen tritt; der Schnitt verläuft durch die darin enthaltenen Punkte SiO_2, An und Fo. In der Tat kristallisiert aus einem Teil der aus Anorthit, Forsterit und SiO_2 dargestellten Schmelzen auch Spinell, $MgO \cdot Al_2O_3$ aus, also ein Bodenkörper, der mit den drei erwähnten Verbindungen als Komponenten des Systems nicht eingetragen werden kann, und dessen darstellender Punkt also außerhalb der genannten Schnittebene gelegen ist (Punkt Sp in Fig. 150). Im Übrigen

[1]) V. SCHUMOFF-DELEANO, Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 290—304.

[2]) O. ANDERSEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **39**, 407—454; N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **40**, 1916, 701.

aber zeigt das Zustandsdiagramm durchaus einfache Verhältnisse, so daß es erlaubt ist, es in seiner Hauptsache doch als ternär zu betrachten. Als Bodenkörper treten auf: Anorthit, Forsterit, Klinoenstatit, Tridymit, Christobalit und Spinell, je nach der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Die optischen Eigenschaften dieser Bodenkörper unterscheiden sich in nichts von den früher genannten Daten dieser Kristallarten, so daß also wohl gefolgert werden darf, daß Mischkristalle nicht auftreten.

Das Teilsystem Forsterit-SiO_2 s. S. 188f. Das Teilsystem Anorthit-SiO_2 ist in Fig. 133, S. 218f., bereits erwähnt worden[1]), es zeigt lediglich ein Eutektikum bei $1353^0 + 2^0$ mit 52 Gew.-% An, 48% SiO_2. SiO_2 scheidet sich oberhalb 1470^0 als α-Christobalit, unterhalb dieser Temperatur als α-Tridymit aus den Schmelzen aus, voraus-

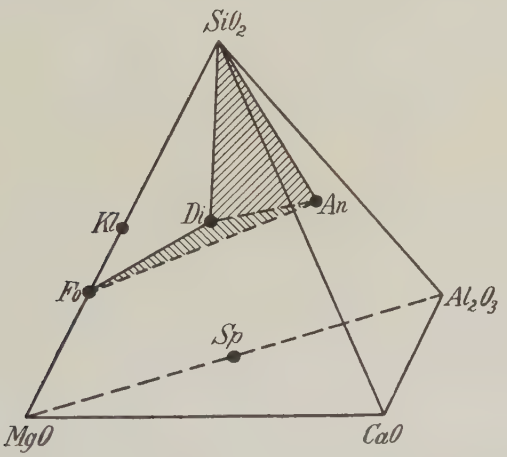


Fig. 150. Die Kristallarten des Vierstoffsystems SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO.

gesetzt, daß die sehr zähen SiO_2-reichen Schmelzen kristallisieren und dabei Gleichgewicht sich einstellt.

Das Teilsystem Forsterit-Anorthit läßt sich infolge einer Spinell-Bildung in einem mittleren Gebiete des Schmelzbereiches nicht als binär behandeln. Spinell ist die Erstausscheidung zwischen B (Fig. 151) mit 14% Fo, 86% An bei $1444^0 \pm 2^0$ und C mit 46% Fo, 54% An bei $1466^0 \pm 4^0$.

Im System Anorthit-Forsterit-SiO_2 liegt das Spinellfeld zwischen B, C und K (61% An; 29,5% Fo; 9,5% SiO_2; bei 1320^0). Alle Mischungen von Klinoenstatit und Anorthit lassen zuerst Anorthit und Forsterit ausfallen; der letztere kann im Verlauf der weiteren Kristallisation resorbiert werden. Der inkongruente Quintupelpunkt M (ein „Übergangspunkt“) liegt bei 55% An; 25,5% Fo;

[1]) G. A. Rankin, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 261.

19,5 % SiO_2 und 1260° ± 2°. Das ternäre Eutektikum N liegt bei 50,5 % An; 16,5 % Fo; 33 % SiO_2 und 1222° ± 2°- Letztausscheidung ist also Anorthit, Klinoenstatit und Tridymit.

Die Fig. 151 stellt das Zustandsdiagramm mit Eintragung der Isothermen dar. Alle Kristallisationserscheinungen, mit Ausnahme derjenigen im Felde ADK lassen sich als ternär auffassen. Besonders tritt die Resorption von erstausgeschiedenem Olivin unter Bildung des Metasilikates $MgO \cdot SiO_2$ im Verlauf der Kristallisation in die Erscheinung.

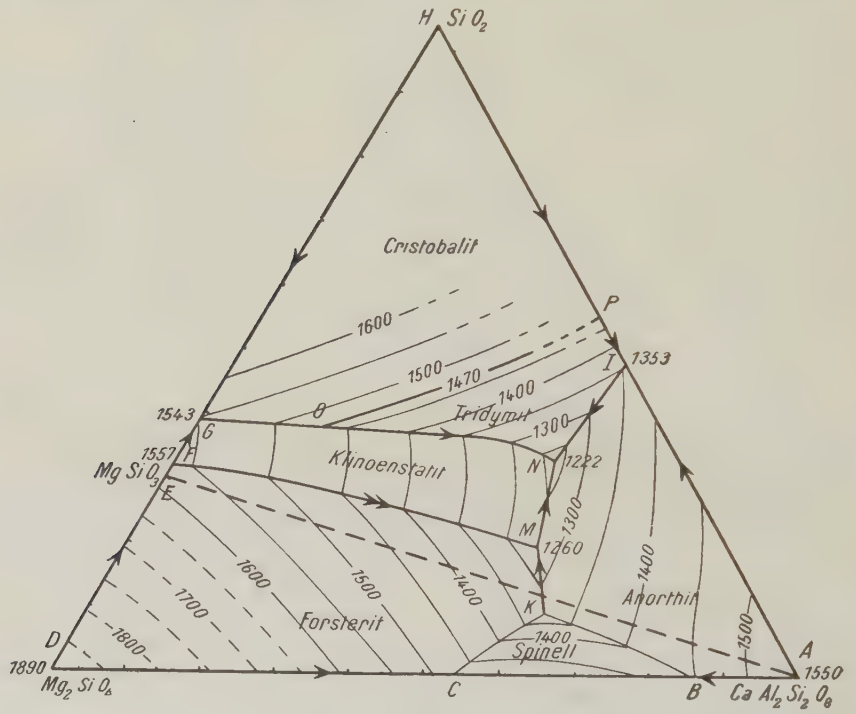


Fig. 151. Das System Forsterit-Anorthit-SiO_2 (nach ANDERSEN).

ANDERSEN führte für diesen auf Gleichgewichtserscheinungen beruhenden und durch die Phasenlehre bedingten Vorgang die Bezeichnung Resorption nach dem Reaktionsprinzip ein.

So wird bei Zufügung einer beliebigen Zahl von anderen Komponenten oder beim Auftreten eines Olivines 2(Mg, Fe)O · SiO_2 an Stelle des Forsterits das Reaktionsprinzip doch noch gültig bleiben, wenn auch nur in einem dem Teilsystem $2MgO \cdot SiO_2$-SiO_2 benachbarten Konzentrationsgebiete. Die Ausdehnung der Schlüsse bezüglich der Resorption des Olivins auf die verwickelten Verhältnisse in den Magmen ist daher statthaft. ANDERSEN faßt die petrologische Anwendung seiner Versuchsergebnisse bezw. diejenigen der früher (S. 240 f.) behandelten Untersuchung von N. L. BOWEN und O. ANDERSEN über das System Diopsid-Forsterit-SiO_2 in folgende Sätze zusammen:

1. Wenn Olivin in pyroxenhaltigen Gesteinen auftritt, so muß er im allgemeinen vor dem Pyroxen zu kristallisieren beginnen und seine Ausscheidung muß auch im all-

gemeinen vor derjenigen des Pyroxens abgeschlossen sein. Ausnahmen von dieser Regel können in gewissen diopsidführenden Gesteinen vorkommen.

2. Die Olivinkristalle der pyroxenhaltigen Gesteine müssen mehr oder weniger deutliche Korrosion erkennen lassen, infolge der magmatischen Reaktion während der Abkühlung.

3. Einige olivin- und diopsidführende Gesteine zeigen zwei Generationen des Olivins infolge seiner Erstausscheidung, Resorption und Wieder-Ausscheidung während der Abkühlung.

Diese Schlüsse beziehen sich auf Kristallisationen mit Gleichgewichten zwischen den festen und flüssigen Phasen während der Kristallisation. Der folgende Satz gilt für den Fall, daß das endgültige Kristallisationsprodukt kein Gleichgewicht zwischen den betreffenden Phasen darstellt.

4. Die korrodierten Olivinkristalle können in den Reaktionsprodukten (Pyroxenen oder Amphibolen) oder in anderen Mineralien derart eingeschlossen sein, daß sie gegen die weitere Einwirkung des Magmas geschützt sind. In diesem Falle können wir z. B. auch Olivin und Siliciumdioxyd zusammen in einem Gestein antreffen.

Besonders ist als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung hervorzuheben, daß für eine Hypothese von HARKER[1]), nach der eine Spinellschmelze nur beschränkt mischbar mit Silikatschmelzen sei, sich kein Grund angeben läßt. Vielmehr kristallisiert der Spinell genau wie die Silikate Anorthit, Forsterit usw. aus homogener Schmelze.

Besonders wichtig für die im Falle einer synthetischen Untersuchung des Vierstoffsystems im Teiltetraeder Fo-Di-An-SiO_2 (Fig. 150) zu erwartenden Verhältnisse ist eine Mitteilung von H. E. BOEKE, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 313.

Über die Zugehörigkeit der alkalifreien Tonerde-Augite sowie der entsprechenden Hornblenden zu dem System SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO siehe den zusammenfassenden Abschnitt über polynäre natürliche Mischkristalle.

Über das System Diopsid-Anorthit s. S. 273.

b) Das binäre Teilsystem $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Gehlenit-) - $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (Åkermanit). Über die Verbindung $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ als Teilphase des Systems SiO_2-Al_2O_3-CaO s. S. 219f.; über die Verbindung $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ vom Typus des Åkermanits s. im System SiO_2-MgO-CaO, S. 244 u. 246. Die letztere Kristallart wird zur Gruppe des Meliliths gerechnet und ist tetragonal wie dieser kristallisiert, findet sich auch als vulkanisches Mineral am Vesuv[2]), namentlich aber auch in technischen Schlacken (s. u.). Dadurch wird eine früher aufgestellte Vermutung[3]), dem Åkermanit käme die Zusammensetzung $4CaO \cdot 3SiO_2$ zu, hinfällig; eine derartige Verbindung existiert auch nicht im binären System SiO_2-CaO. Desgleichen kann von einer Identität der deutlich optisch zweiachsigen Verbindung $3CaO \cdot 2SiO_2$ mit dem Åkermanit nicht die Rede sein.

---

[1]) A. HARKER, The Natural History of Igneous Rocks, London 1909, 200.
[2]) F. ZAMBONINI, Mineralogia Vesuviana 1909.
[3]) Vgl. z. B. C. BODLÄNDER, Jahrb. f. Min. **1892**, I, 53.

Die Mineralien der tetragonalen Åkermanit-Gehlenitgruppe sind in ihrer chemischen Zusammensetzung als Calciumsilikate mit isomorpher Vertretung des Ca durch Mg durch die Untersuchungen von J. B. FERGUSON und A. F. BUDDINGTON[1]) aufgeklärt worden. Von besonderer Bedeutung ist auch das experimentell bestimmte Auftreten einer vorzüglichen isomorphen Schichtung in diesen Mischkristallen, welche des öfteren mit einem Wechsel des optischen Charakters in den verschiedenen Partien verbunden ist. Nach FERGUSON und BUDDINGTON ist das Molekularvolumen, sowohl des Gehlenits wie des Åkermanits, nahezu gleich groß (92,8 und 90,4), es ist also von vornherein eine weitgehende Mischbarkeit auch im festen Zustande anzunehmen. In der Tat entspricht das Zustandsdiagramm des binären Systems Gehlenit-Åkermanit aus-

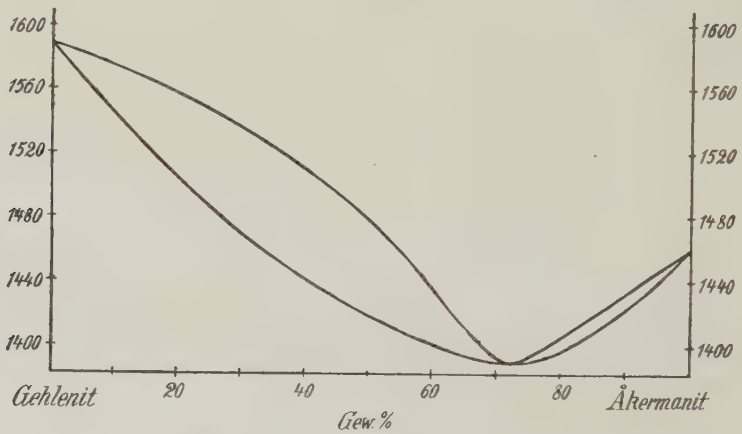


Fig. 152. Das System Gehlenit-Åkermanit (nach FERGUSSON-BUDDINGTON).

gezeichnet dem Typus II nach ROOZEBOOM (s. S. 103) mit einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen und mit einem Minimum in der L- und S-Kurve, das bei 1388° und ca. 26 % Gehlenit gelegen ist (Fig. 152). Der Wechsel im optischen Charakter und in der Größe der Doppelbrechung mit Änderung der Zusammensetzung zeigt sich in den schon erwähnten Zonarstrukturen, wie ähnliches von SMYTH[2]) und ganz neuerdings von HOFMANN-DEGEN[3]) teils an natürlichem Melilith von Manheim, N. Y. aus Alnöit, teils an künstlichen Melilithen in Eisenfrischschlacken beobachtet und genau gemessen worden ist. Merkwürdigerweise hat das als Åkermanit bezeichnete Glied der Mischungs-

[1]) J. B. FERGUSON und A. F. BUDDINGTON, Amer. Journ. of Sc. [4] **50**, 1920, 131—140.

[2]) SMYTH, Amer. Journ. of Sc. [3] **46**, 1893, 104.

[3]) K. HOFMANN-DEGEN, Sitzgs-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., **1919**, Nr. 14.

reihe eine größere Dichte in der Glasform als in der anisotropen Phase. Ein Mischkristall mit ca. 55% Åkermanit wäre optisch isotrop, ein solcher mit 92% hätte gleiche Dichte bei 25° wie sein Glas.

Optische Eigenschaften und Dichten im System Gehlenit-Åkermanit.

Zusammensetzung in Gew.-%		Lichtbrechung der Kristalle		Lichtbrechung des Glases	Doppelbrechung der Kristalle	Charakter der Längszone	Dichte		Beginn der Erstarrung	Ende der Erstarrung
Gehlenit	Åkermanit	ω_{Na}	ε_{Na}	n_{Na}			Krist.	Glas	L	S
100	0	1,669	1,658	1,638	— 0,011	γ	3,038	2,884	1590°	1590°
80	20	1,664	1,657	—	— 0,007	γ	3,018[1])	2,903[1])	1555	1510
60	40	1,659	1,654	—	— 0,004	γ	—	—	1508	1440
50	50	1,653	1,652	—	— 0,001	γ	2,993	2,919	1475	1418
40	60	1,648	1,649	—	+ 0,001	α	—	—	1433	1401
30	70	1,645	1,648	—	+ 0,003	α	—	—	1393	1389
25	75	1,643	1,647	—	+ 0,004	α	2,969	2,938	1390	1388
10	90	1,637	1,643	—	+ 0,006	α	—	—	1426	1418
0	100	1,631	1,638	1,641	+ 0,007	α	2,944	2,955	1458	1458

Die schon erwähnte Arbeit von K. HOFMANN-DEGEN ist von einem besonderen Werte wegen der sehr sorgfältig messend-optischen Studien an den tetragonalen Kristallisationen aus Eisenfrischschlacken. Der Autor weist in der genannten Schrift nach, daß die Kristallarten des Typus $3\,RO \cdot 2\,SiO_2$ dabei eine ganz besondere Bedeutung besitzen und deshalb allgemein als eine Gruppe für sich, der „Justite", zusammenzufassen seien; das Glied $2\,CaO \cdot ZnO \cdot 2\,SiO_2$ ist in der Natur als Hardystonit in der Tat auch bekannt, und es stellt das vollkommenste Analogen zu dem Åkermanit dar. Diesen von uns hier in Übereinstimmung mit der Gepflogenheit der amerikanischen Autoren als Åkermanit bezeichneten Körper hat HOFMANN-DEGEN ebenfalls in Schlacken angetroffen, nur mit etwas MnO-Gehalt und höherem Brechungsindex als die völlig reine Substanz, desgleichen den Justit (Ferro-Åkermanit) $2\,CaO \cdot FeO \cdot 2\,SiO_2$.

Von ganz besonderer Bedeutung ist das

quaternäre System SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O.

Dieses umfaßt vor allem zwei wichtige Teilsysteme: die Reihe der Plagioklase und das Teilsystem Nephelin(Carnegieit)-Anorthit.

a) Das Teilsystem Anorthit-Albit.

Die kontinuierliche Änderung der physikalischen Eigenschaften, vor allem des spezifischen Gewichts, der Auslöschungsverhältnisse, Brechungs-

[1]) Gilt für 75% Gehlenit, 25% Åkermanit.

indizes usw. in einheitlichen Mischungen von Albit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$, und Anorthit $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, hat schon seit langem zu der Überzeugung geführt, daß eine stetige Reihe von Mischkristallen zwischen diesen Komponenten besteht. Der auffallende Unterschied in der chemischen Formel der Endglieder hat wesentlich dazu beigetragen, unsere Ansichten über die Möglichkeit der Mischkristallbildung zu erweitern. Im Verein mit den Ergebnissen raumgittertheoretischer Betrachtungen besteht auch keine Schwierigkeit, diesen hohen Grad von Isomorphie (S. 99ff.) durch Atomaustausch verständlich zu machen[1]). Mit dieser erweiterten Auffassung des Isomorphiebegriffts ist eine von A. L. DAY und E. T. ALLEN[2]) durchgeführte Bestimmung einer Anzahl von Schmelzpunkten künstlicher Kristalle von Plagioklasen im Einklang. Soweit die Darstellung kristallisierter Präparate und die Schmelzpunktsbestimmung mittels Erhitzungskurven infolge nicht zu großer Viskosität der Schmelzen möglich war, wurde eine kontinuierliche Schmelzkurve festgestellt. Später hat N. L. BOWEN[3]) mit den Präparaten von DAY und ALLEN die Lage der Schmelz- und Mischkristallkurve der Plagioklose mit Hilfe von statischen Versuchen genau ermittelt (Fig. 153). Die Fehlergrenze wird für die Mischkristallkurve zu ca. 5^0, für die Schmelzkurve zu 2^0 angegeben.

Mineralname	Zusammensetzung in Molen	Schmelzintervall		Dichte nach DAY und ALLEN		Brechungsindex für Na-Licht nach E. S. LARSEN[4])	
		Beginn	Ende	Kristalle	Glas	Kristalle $(\alpha+\beta+\gamma)/3$	Glas n
Anorthit	An	1550°	1550°	2,765	2,700	1,587	1,5755
Bytownit	$Ab_1 An_5$	1465	1521	2,733	2,648	1,577	1,5600
Labrador	$Ab_1 An_2$	1372	1490	2,710	2,591	1,568	1,5452
Andesin-Labrador	$Ab_1 An_1$	1287	1450	2,679	2,533	1,558	1,5307
Andesin	$Ab_2 An_1$	1205	1394	2,660	2,483	1,549	1,5166
Oligoklas-Andesin	$Ab_3 An_1$	1175	1362	2,649	2,458	—	—
	$Ab_{77{,}5} An_{22{,}5}$	1158	—	—	—	—	—
Oligoklas	$Ab_4 An_1$	—	1334	—	—	—	—
	$Ab_8 An_1$	—	1265	—	—	—	—
Albit	$Ab_{98} An_2$	1100	—	—	—	—	—
	Ab	—	—	2,605	2,382	1,534	1,4890

Die weite Öffnung des Kurvenpaares der Plagioklasreihe in Fig. 153 ist mit dem ausgeprägten Zonenbau der natürlichen Kalknatronfeldspäte und ebenfalls mit den theoretischen Betrachtungen von J. J. VAN LAAR[5]) und N. L. BOWEN (a. a. O.) im Einklang.

[1]) P. NIGGLI, Sitzgs.-Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **67**, 1915, 387.

[2]) A. L. DAY und E. T. ALLEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **54**, 1905, 1.

[3]) N. L. BOWEN, Amer. Jonrn. of Sc. [4] **35**, 1913, 577; Zeitschr. f. anorg. Ch. **82**, 1913, 283.

[4]) E. S. LARSEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **28**, 1909, 270.

[5]) J. J. VAN LAAR, Zeitschr. f. phys. Ch. **55**, 1906, 435.

Der letztere Forscher geht von der Voraussetzung aus, daß die Plagioklasschmelzen und -Mischkristalle „ideale physikalische Lösungen" darstellen, d. h. solche Lösungen, bei denen die Komponenten keinen Volumeffekt und keine Wärmetönung bei ihrer Mischung hervorrufen. Die Gleichung für die Zusammensetzung der Mischkristalle, die mit einer Schmelze von gegebener Zusammensetzung im Gleichgewicht sind, enthält dann nur die absolute Schmelztemperatur und die Schmelzwärme der beiden Komponenten. Diese Gleichung gibt die Beobachtungsdaten innerhalb der Fehlergrenze genau wieder, wenn man als Schmelzwärmen annimmt: für den Anorthit 104,2 cal. pro g; für den Albit 48,5 cal. pro g.

Werden Schmelzwärmen angenommen, die um 10% von den obigen abweichen, so ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung merklich schlechter. Die Plagioklasschmelzen und Mischkristalle scheinen also tatsächlich als ideale physikalische Lösungen angesprochen werden zu können.

Åkerman und Vogt[1]) geben die Schmelzwärme des Anorthits nach kalorimetrischen Messungen des ersteren zu ca. 105 cal. an. Die Übereinstimmung mit der indirekt ermittelten Zahl (104,2 cal.) ist ausgezeichnet, muß aber als Zufall bezeichnet werden, weil die Bestimmungen von Åkerman nur orientierender Art sein konnten. Direkte Messungen der Schmelzwärme des Albits liegen noch nicht vor.

In den zonaren Plagioklasen der primären (nicht der metamorphen) Gesteine pflegt die Hülle reicher an Albit-Molekül, der Kern reicher an Anorthit zu sein, was mit dem höheren Schmelzpunkt des letzteren übereinstimmt. Eine umgekehrte Reihenfolge der Zonen kann als Folge von Unterkühlungen oder durch eine abnorme Änderung der Zusammensetzung der Schmelze während der Kristallisation, z. B. durch Einschmelzung von Kalkmineralien[2]) auftreten.

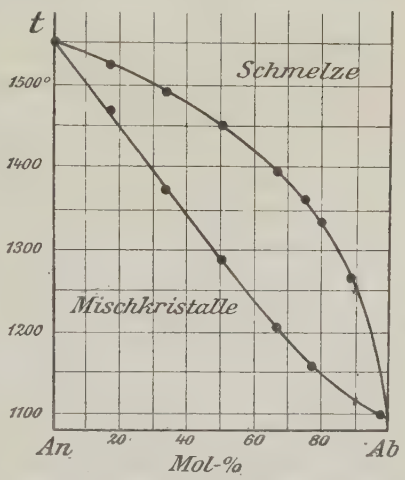


Fig. 153. Das System Albit-Anorthit (nach Bowen).

F. Becke[3]) hat die Änderung der optischen Eigenschaften der Plagioklase mit der chemischen Zusammensetzung eingehend behandelt. Er zeigte, daß zwar im großen ganzen ein additives Verhalten vorliegt, daß aber Abweichungen hiervon vorkommen, welche die Beobachtungsfehler übertreffen und auf eine „Deformation" der Moleküle der Komponenten in den Mischkristallen hinweisen. Die optischen Methoden von E. von Fedorow mit Anwendung des Universaldrehtisches beruhen auf der Annahme kontinuierlicher und eindeutiger Charakterisierungskurven, welche die Orientierung der optischen Achsen zu den kristallographischen Hauptrichtungen wiedergeben. Erst mit Hilfe dieser ausgezeichneten

[1]) J. H. L. Vogt, Silikatschmelzlösungen, II, Kristiania, 1904, 61.

[2]) Siehe z. B. F. Becke, Fortschr. d. Min. **1**, 1911, 229.

[3]) F. Becke, Tscherm. Min. Mitt. **25**, 1906, 1.

Methoden ist es gelungen, die Gleichgewichte in den plagioklashaltigen Systemen mit dem hohen Grad von Präzision zu kontrollieren, welche die optischen Untersuchungen der amerikanischen Forscher an den synthetischen Produkten kennzeichnen.

Eine von J. B. Reynolds[1]) angegebene Methode zur Darstellung von reinstem synthetischen Anorthit ist von besonderem Interesse, sollte es gelingen, mit ihrer Hilfe auch noch kristallisierte Individuen der Plagioklase zu erzielen.

Zum quaternären System SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O gehören auch die Verwachsungen von Quarz mit Plagioklas, wie sie manchmal in schriftgranitartiger Ausbildung vorkommen, sich aber offenbar weit komplizierter verhalten als die bekannten Schriftgranite im System Quarz—Orthoklas (s. S. 227).

Hierhin gehören auch die Myrmekite, unter denen man Verwachsungen von Quarz und Plagioklas versteht, die an der Grenze von diesen Mineralien gegen den Orthoklas hin vorkommen können und vom Mikropegmatit (s. S. 227 f.) unterschieden werden müssen. Nach F. Becke[2]) wird der Myrmekit durch einen sekundären Ersatz von Orthoklas durch Plagioklas gebildet, wobei, wenn der Plagioklas, wie dies meist der Fall ist, Anorthit enthält, Siliciumdioxyd frei wird und als Quarz kristallisiert. J. J. Sederholm[3]) hat die Myrmekite als „synantektische Bildungen" (vom griech. *συναντομαι* = zusammentreffen) bezeichnet, also als eine besondere Form von Verwachsungserscheinungen.

b) Das Teilsystem Nephelin- (Carnegieit-) Anorthit

Nach der chemischen Formel ist der Carnegieit als ein Natronanorthit aufzufassen, in dem das Calcium Ca des Anorthits durch Natrium Na ersetzt ist (vgl. S. 231). Das binäre System Carnegieit- bezw. Nephelin-Anorthit, als Schnitt durch das Vierstoffsystem SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O bietet daher ein besonderes Interesse. Die Untersuchung dieses Gegenstandes wurde von N. L. Bowen[4]) ausgeführt; in Fig. 154 ist das Ergebnis dieser Studien wiedergegeben, während die nachstehende Tabelle die numerischen Daten enthält.

Man ersieht aus dem Diagramm, daß die Umwandlungstemperatur des Nephelins in den Carnegieit durch die isomorphe Vertretung des Natriums durch Calcium bedeutend erhöht wird. Diese Erhöhung ist nur möglich, wenn die bei niedrigerer Temperatur stabile Form eine größere Aufnahmefähigkeit besitzt für die zugemischte Komponente (hier Anorthit) als die oberhalb der Umwandlungstemperatur stabile α-Phase (hier Carnegieit). Auffallenderweise kann also der hexagonale Nephelin

---

[1]) J. B. Reynolds, Proceed. Roy. Soc. Lond. A, **88**, 1913, 37.
[2]) F. Becke, Tscherm. Min. Mitt. **27**, 1908, 377.
[3]) J. J. Sederholm, Bull. Com. Géol. Finld. 1916, Nr. 48.
[4]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. [4] **33**, 1912, 551.

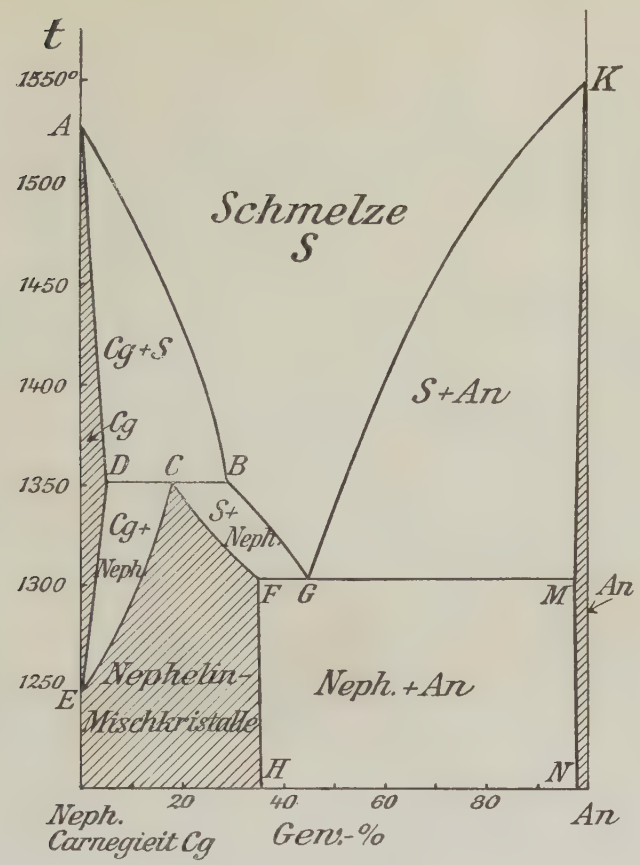


Fig. 154. Das System Nephelin- (Carnegieit-) Anorthit (nach BOWEN).

Bezeichnung im Diagramm	Art des Gleichgewichts	Zusammensetzung in Gew.-% Ne bezw. Cg	An	Temperatur
A	Schmelzpunkt des Carnegieits	100	0	1526°
B	Schmelze im Gleichgewicht mit Cg-Mischkristallen D und Ne-Mischkristallen C	71,5	28,5	
C	Ne-Mischkristalle, im Gleichgewicht mit B und Cg-Mischkristallen D	82	18	1352°
D	Cg-Mischkristalle, im Gleichgewicht mit B und C, an An gesättigt	95	5	
E	Umwandlung Ne ⇄ Cg	100	0	1248°
F	Gesättigte Ne-Mischkristalle, im Gleichgewicht mit Eutektikum G und gesättigten Anorthit-Mischkristallen M .	65	35	
G	Eutektikum, Ne-Mischkristalle F + An-Mischkristalle M	54,5	45,5	1304°
M	An Ne gesättigte An-Mischkristalle, im Gleichgewicht mit G und F	2	98	
K	Schmelzpunkt des Anorthits	0	100	1550°

bei gegebener Temperatur mehr Anorthit in fester Lösung aufnehmen als der trikline Carnegieit.

Diese sicher nachgewiesene Veränderlichkeit der Umwandlungstemperatur des Nephelins durch Mischkristallbildung mit Anorthit schränkt die Verwendung dieser Umwandlungserscheinung für das geologische Thermometer (vgl. S. 70f.) erheblich ein.

Die optischen Daten der Mischkristalle sind nach BOWEN in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Beachtenswert ist vor allem der Übergang vom negativen optischen Charakter in den positiven durch zunehmende Beimengung des Anorthits.

Brechungsindices der Nephelin-Anorthitmischkristalle.

% Anorthit	ε	ω	Doppelbrechung	Optischer Charakter
0	1,533	1,537	0,004	—
10	1,535	1,537	0,002	—
20	< 1,537	1,537	sehr schwach	—
23	1,537	1,537	isotrop[1])	isotrop[1])
25	> 1,537	1,537	sehr schwach	+
35	1,539	1,537	0,002	+

Faßt man den Carnegieit als einen Natronanorthit auf, so wird das vermutliche Vorkommen eines natürlichen Mischkristalls von Anorthit, Albit und Carnegieit in dem sogenannten Anemousit[2]) (von Linosa, Tunis) von besonderem Interesse. Die synthetische Untersuchung solcher Mischkristalle steht noch völlig aus.

Nach einer Berechnung von O. GROSSPIETSCH[3]) ist allerdings der Carnegieit-Gehalt des Anemousits nur etwa 5%, so daß es fraglich erscheint, ob dieser allein das ungewöhnliche Verhalten dieses Feldspates erklären ließe. Seine geringe Dichte erklärt sich jedenfalls sehr viel leichter durch seinen Gehalt an Orthoklas, wobei endlich noch festzustellen wäre, ob nicht gar der Kaligehalt von Kaliophilit herrühren könne. Man erhält jedenfalls durch spekulative Versuche der Erklärung solcher abnormer Mineralvorkommnisse, wie es der Anemousit zu sein scheint, kein klares Bild. Sollte der Anemousit häufiger vorkommen, so wäre allerdings der üblichen Ableitung der chemischen Zusammensetzung der Plagioklase aus den optischen Eigenschaften der sichere Boden entzogen, doch hat sich gerade diese optische Analyse der Feldspäte bis jetzt in einem so hohen Grade bewährt, daß wohl eher an eine irrtümliche Auslegung der beim Anemousit zu beobachtenden Verhältnisse zu glauben ist.

Das quaternäre System SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Na_2O

Dieses wichtige System umfaßt vor allem drei Gruppen von Mineralien der Natur: die Kalinatronfeldspäte, die natürlichen Leucite und endlich die Nepheline, welche als Mischkristalle beziehungsweise der Kali- und Natronglieder dieser Gruppen aufgefaßt werden müssen.

[1]) Die Mischkristalle von 23% An-Gehalt hatten gleichzeitig denselben Brechungsindex wie das sie umgebende Glas, so daß sie überhaupt nicht von diesen sich unterscheiden ließen.

[2]) H. S. WASHINGTON und F. E. WRIGHT, Amer. Journ. of Sc. [4] **29**, 1910, 52.

[3]) O. GROSSPIETSCH, TSCHERM. Min. Mitt. **33**, 1915, 27—47.

a) Die Kalinatronspäte, Anorthoklase, Perthite

Einerseits wird im Orthoklas oft Natron gefunden, welches nach Anschauungen von BARBIER und PROST (s. S. 229) auf die Anwesenheit eines monoklinen Natronfeldspates schließen läßt, den sie im Barbierit gefunden zu haben glauben; eine Besprechung dieser Verhältnisse erübrigt sich nach dem früher Ausgeführten.

Albit (oder auch saurer Oligoklas) und Orthoklas und Mikroklin kommen oft in lamellarer Verwachsung vor, die makroskopisch oder gewöhnlich erst mikroskopisch erkannt werden kann und als Perthit oder Mikroperthit bezeichnet wird, beim Mikroklin auch Mikroklinperthit genannt. In sehr feiner Verwachsung spricht man auch von Kryptoperthiten, wenn man berücksichtigt, daß W. BRÖGGER[1]) diesen Ausdruck für die Verwachsungen von monoklinem Habitus reservierte (= Natronorthoklas der älteren Literatur). Sind auch mikroskopisch die Lamellen des Albits und des Mikroklins nicht mehr auflösbar, ist also eine anscheinend trikline homogene Mischung $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ vorhanden, so nennt man das betreffende Mineral einen Anorthoklas. Das Verhältnis von Or zu Ab (bezw. albitreichem Oligoklas bewegt sich innerhalb der Grenzen von Or_2Ab_3 bis Or_1Ab_6[2]) bei einem Kalkgehalt von höchstens 3%. Nach E. MÄKINEN[3]) vermag jedenfalls der Albit in den Orthoklas zu diffundieren und mit ihm einen homogenen Mischkristall zu bilden.

Was nun die Bildungsverhältnisse von Perthit und Anorthoklas anbetrifft, so führte eine Untersuchung von E. DITTLER[4]) (mittels Schmelzpunktsbestimmungen im Heizmikroskop an natürlichem Material) noch nicht zu einer Entscheidung, ob zwischen Albit und Orthoklas eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen mit Schmelzpunktsminimum oder ein Eutektikum mit Mischungslücke angenommen werden muß. Hier wird auch wohl nur das Hinzuziehen eines Flußmittels (Kristallisators), wodurch der Typus des Gleichgewichtsdiagrammes unter den S. 109 gegebenen Voraussetzungen nicht geändert wird, zu einem sicheren Ergebnis führen können.

Von BRÖGGER (s. o.) wird angenommen, daß die Mikroperthitstrukturen durch Entmischung einer ursprünglich homogenen α-Kristallart in der Form des Anorthoklases in den Albit und Orthoklas entstanden ist. Dieser Deutung schließt sich auch R. HERZENBERG[5])

---

[1]) W. BRÖGGER, Zeitschr. f. Krist. **16**, 1890, 541.

[2]) Nach ROSENBUSCH-WÜLFING, Mikroskop. Physiogr. d. Min. u. Gest. 1905, I, 2, 325. Vgl. dazu auch die ausführliche Monographie über die natürlichen Kalinatronfeldspäte von R. HERZENBERG, Dissert. Kiel 1911.

[3]) E. MÄKINEN, Geol. Fören. Förhdl. **39**, 1917, 121.

[4]) E. DITTLER, TSCERM. Min. Mitt. **31**, 1912, 513.

[5]) R. HERZENBERG, a. a. O.; ältere Versuche von H. FÖRSTNER, Zeitschr. f. Krist. **9**, 1884, 333, hatten über diesen Gegenstand keine klaren Ergebnisse gebracht.

an und gibt ein vorläufiges Zustandsdiagramm des Systems Albit-Orthoklas, welches eine Isodimorphie der beiden Kristallarten mit einer Mischungslücke voraussetzt. Der Einfluß von Lösungsmitteln sowie brachy- und mikroseismischen Erschütterungen auf den Verlauf der Entmischungsreaktion wird von ihm ausführlich besprochen. Zu einem ähnlichen Resultat war zuvor auch H. E. JOHANSSON[1]) gekommen, besonders beachtenswert sind aber auch die Ausführungen von E. MÄKINEN (s. o.). MÄKINEN unterscheidet zwei verschiedene Typen von Perthiten, einen primären, der direkt aus Anorthoklas hervorging, und einen sekundären, der in Graniten und Granitpegmatiten vorkommt und entweder Orthoklas oder Plagioklas enthält. Die Temperaturstufen der Perthit- oder Anthoperthitparagenesen, welche er aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial ableitet, dürften als Unterlage für die synthetische Durcharbeitung dieses Gegenstandes von großer Bedeutung werden.

b) Das System $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$-$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (Leucite)

Der natürliche Leucit enthält stets einen Teil des Kaliums durch Natrium ersetzt, so daß er als Mischkristall des reinen Kali- und des Natronleucits aufgefaßt werden muß. Die als Pseudoleucite bezeichneten Bildungen in manchen Alkalisyeniten bestehen aus einem Gemenge von Orthoklas und Nephelin und deuten dadurch einen Zerfall des Kali-Natronleucits in den Zustandsbedingungen der betreffenden Tiefengesteine an[2]).

c) Das System $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$-$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Nephelin-(Carnegieit-) Kaliophilit (-Phacelit)

Ein wohldefiniertes Mineral von der Zusammensetzung $(K,Na)AlSiO_4$ ist der Pseudonephelin von Capo di Bove bei Rom[3]). Auch der natürliche Nephelin enthält stets etwas Kalium beigemengt. Es ist aber von besonderem Werte, daß bereits die Untersuchung des binären Systems Nephelin- (Carnegieit-) Kaliophilit vorliegt[4]). Man hatte schon früher beobachtet, daß der schon unterhalb 1340° schmelzende, direkt zu Nephelin erstarrende natürliche Nephelin von Magnet Cove, Arkansas, offenbar eine so erhebliche Steigerung des Umwandlungspunktes in die Carnegieit-Modifikation zeigen muß, daß dieser bereits in das Gebiet der Schmelze fällt, also imaginär ist. In der Tat stellte sich nun im Zustandsdiagramm des Systems Nephelin-Kaliophilit heraus, daß eine

[1]) H. E. JOHANSSON, Geol. Fören. Förhdl. **27**, 1905, 338. Vgl. auch Beobachtungen von K. SCHLOSSMACHER an den entmischten Kalinatronfeldspäten der Porphyroide des rheinischen Schiefergebirges, Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanst. **38**, 1917, I, 374—438.

[2]) Vgl. H. ROSENBUSCH, Elemente der Gesteinslehre, 3. Aufl. 1910, S. 138, 155.

[3]) F. ZAMBONINI, Zeitschr. f. Krist. **52**, 1913, 313.

[4]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **43**, 1917, 115—132.

sehr erhebliche Steigerung der Umwandlungstemperatur durch Beimischung des Kalimoleküles stattfindet (Fig. 155), ja eine primäre Ausscheidung der nephelinartigen Mischkristalle möglich wird[1]).

Mischungen der Komponenten $KAlSiO_4$ und $NaAlSiO_4$ lassen sich bis zu einem Gehalt von 40% der ersteren leicht durch Sintern darstellen. Bei höheren Gehalten an Kalinephelin ließ sich ein geringer K_2O-Verlust durch Verdampfen schwer vermeiden. In den nach der Abschreckungsmethode erhaltenen Präparaten kann man die ausgeschiedenen

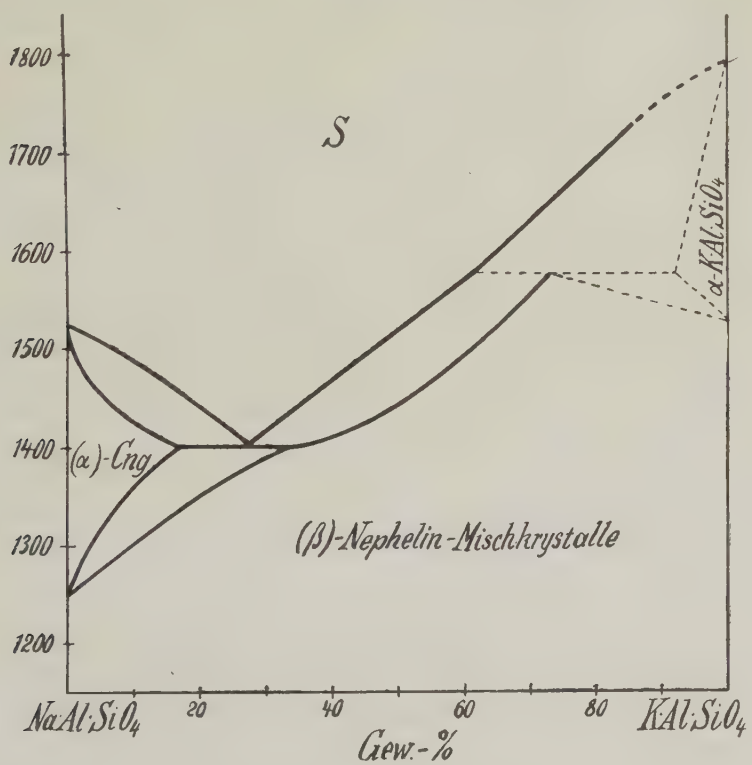


Fig. 155. Das System Nephelin (Carnegieit-) Kaliophilit (nach Bowen).

Kristalle nicht ohne weiteres mikroskopisch identifizieren, da beide Nephelinarten in Form und Eigenschaften fast übereinstimmen. Besonders schwierig ist das Auffinden der Carnegieit-Mischkristalle in den Gläsern, so daß die ersteren leicht übersehen werden. Der Kalinephelin bildet mit dem Carnegieit ein Eutektikum, mit Nephelin aber ist er in unbeschränktem Maße mischbar. Die Umwandlungstemperatur des Nephelins wird durch Beimengung des Kalimoleküles stark erhöht (s. o.) und zwar bei einem Gehalt von 35% $KAlSiO_4$ um mehr als 150°. Bei

[1]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. [4] **33**, 1912, 551.

35% $KAlSiO_4$ schließt sich im Zustandsdiagramm an die Umwandlungskurve eine fortwährend steigende Schmelzkurve an; wahrscheinlich ist noch bei sehr K-reichen Gemischen eine Mischungslücke vorhanden, welche durch das Auftreten der rhombischen α-Modifikation des $KAlSiO_4$ verursacht wird. Diese Ergebnisse schließen sich scheinbar den natürlichen Vorkommnissen nicht an, da man nur Nephelinmischkristalle bis zu einem Gehalt von 32% $KAlSiO_4$ kennt, andererseits Kaliophilit mit maximal 10% Nephelingehalt. Indessen könnten eigentlich nur Paragenesen von K-gesättigten Nephelinen neben Na-gesättigten Kaliophiliten einen Fehler in den dargelegten Zustandsverhältnissen beweisen, welche bis zu einem Gehalt von 70% an der K-Komponente durchgeführt wurden. Daß man keinen Nephelin mit mehr als 32% $KAlSiO_4$ bisher gefunden hat, führt Bowen auf die Seltenheit entsprechender sehr kalireicher Schmelzlösungen zurück. — Durch die Beimengung des Nephelinmoleküles wird die Umwandlungstemperatur des Kaliophilits in die rhombische α-Modifikation von 1540° erhöht, d. h. die hexagonale β-Phase nimmt mehr Nephelin auf wie die rhombische α-Phase.

Besonders wichtig ist die von Bowen gegebene Diskussion der älteren Annahme von Thugutt (s. S. 229f.), daß die natürlichen Nepheline ganz bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung hätten. Vielmehr sind sie nach Bowen aufzufassen als Mischungen von Nephelin und Kaliophilit in erster Linie; ferner von Nephelinmolekül und Albitmolekül bezw. mit Anorthit (s. o.). Die komplexe Mischbarkeit bei den natürlichen Nephelinen ist im allgemeinen so beschaffen, daß nur wenig Anorthitmolekül enthalten ist, wenn viel Alkalialumosilikat (Kaliophilit) beigemengt ist, und umgekehrt.

Das quaternäre System SiO_2-Al_2O_3-K_2O-BaO

Zwischen dem monoklinen Baryumfeldspat Zelsian, $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und Orthoklas scheint eine lückenlose Reihe von Mischkristallen vorzuliegen, welche also zu der Plagioklasreihe in Parallele gesetzt werden kann. Die mittleren Glieder dieser Reihe nennt man die Hyalophane. Es ist nun schon seit längerem bekannt, daß die Orthoklase, besonders diejenigen der Alkaligesteine, häufig etwas Baryum enthalten[1]). Die optischen Eigenschaften der Hyalophanreihe wurden besonders von J. E. Strandmark[2]) untersucht; F. Becke[3]) macht darauf aufmerksam, daß hier ähnliche Deformationen, d. h. kleine Abweichungen vom additiven Verhalten vorliegen, wie bei den Plagioklasen. Einer quantitativen synthetischen Untersuchung der Hyalophane dürften an der Seite des Zelsians keine sehr erheblichen Schwierigkeiten entgegenstehen,

[1]) S. z. B. G. Tschermak, Tscherm. Min. Mitt. **32**, 1914, 543.

[2]) J. E. Strandmark, Geol. Fören. Förhdl. **25**, 1903, 289; **26**, 1904, 97; Ref. Zeitschr. f. Krist. **43**, 1907, 89.

[3]) F. Becke, Tscherm. Min. Mitt. **25**, 1906, 38.

wenn auch von E. DITTLER[1]) beobachtet wurde, daß der Zelsian weniger gut kristallisiert als der Anorthit. —

Über die Mineralien der Sodalithgruppe wäre an dieser Stelle einiges betreffs ihrer Zugehörigkeit zu folgenden quaternären Systemen zu sagen:

Das quaternäre System SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-Na_2CO_3 mit Sodalith;
SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-SO_3 mit Nosean;
SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-CO_2 mit Cancrinit (z. T.);
SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-Na_2S_3 mit Lasurstein.

Es fehlen für diese wichtigen Mineralien freilich noch synthetische und genauere physikalisch-chemische Erfahrungen über ihre Kristallisationen aus trockenen Schmelzen.

Die Isomorphiebeziehungen der Mineralien dieser Gruppe lassen sich als ein vorzügliches Beispiel für die Massenisomorphie verstehen[2]). Über die in den natürlichen Sodalithen und Cancriniten auftretenden Verhältnisse beachte man den Abschnitt über polynäre mineralische Mischkristalle (weiter unten).

Das quaternäre System CaO-P_2O_5-Ca-Fl_2-$CaCl_2$

In dem Teilsystem Chlorapatit-Fluorapatit enthält dieses System die in der Natur so wichtigen gewöhnlichen Apatite, welche Mischkristalle dieser beiden Kristallarten (unter Hinzutreten von Voelckerit, s. S. 209 u. 255) darstellen. Nach den Untersuchungen von R. NACKEN[3]) besteht tatsächlich eine ununterbrochene Mischkristallreihe zwischen den beiden Apatiten. Der höher schmelzende Fluorapatit reichert sich in den zuerst ausgeschiedenen Mischkristallen an.

Das ternäre System $Ca_3P_2O_8$-$CaFl_2$-$CaCl_2$. Zur Beurteilung der Kristallisation im ternären Zustandsdiagramm war noch die Kenntnis des Teilsystems $CaCl_2$-$CaFl_2$ notwendig, dann die Lage des ternären Eutektikums und derjenigen Lösung, welche mit Flußspat, Chlorcalciumwagnerit und Apatitmischkristallen im Gleichgewicht sich befindet. Das System $CaCl_2$-$CaFl_2$ bildet ein einfaches Eutektikum; die Daten der ternären invarianten Punkte, sowie die Lage des Eutektikums in dem System $CaCl_2$-$CaFl_2$ sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung in Fig. 156	Zusammensetzung in Gew.-%			Art des Gleichgewichts	Temperatur
	$CaFl_2$	$CaCl_2$	$Ca_3P_2O_8$		
E_3	16	84	0	Eutektikum im Teilsystem $CaCl_2$—$CaFl_2$	650°
E	fast wie E_3			Ternäres Eutektikum von $CaCl_2 + CaFl_2 + CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8$	641°
U_1	ca. 15	75	10	Ternärer Übergangspunkt, Schmelze + Apatitmischkristalle $\alpha \rightleftarrows CaCl_2 \cdot Ca_3P_2O_8 + CaFl_2$	ca. 740°

[1]) E. DITTLER, TSCHERM. Min. Mitt. **30**, 1911, 123.
[2]) Vgl. P. GROTH, Einleitung in die chem. Kristallogr. 1905, 54.
[3]) R. NACKEN, Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 545.

Fig. 156 stellt in perspektivischer Zeichnung das Raumdiagramm dar. Von den ternären invarianten Punkten ist E ein Eutektikum mit den Bodenkörpern Flußspat, $CaCl_2$ und Chlorcalciumwagnerit, U ein steigender Gabelpunkt mit den Bodenkörpern Flußspat, Chlorcalciumwagnerit und Apatitmischkristallen α.

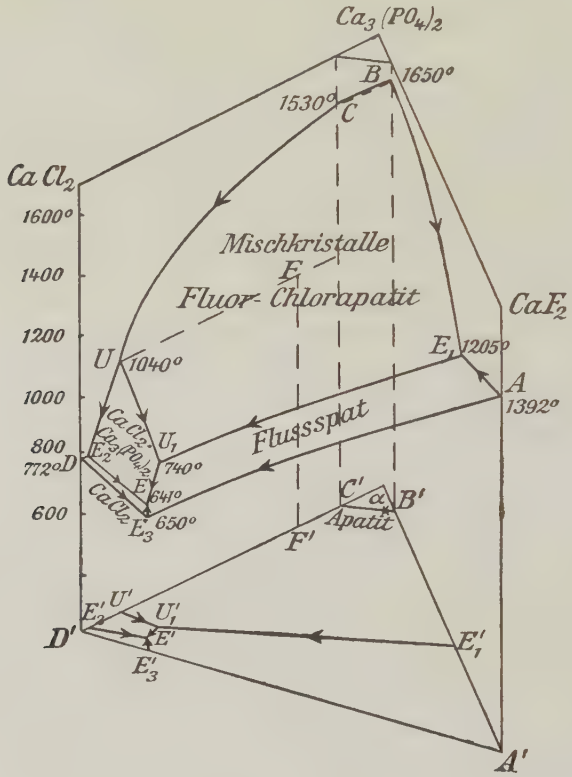


Fig. 156. Das System $CaCl_2$-CaF_2-$Ca_3(PO_4)_2$.

e) Mineralische Fünfstoff-Systeme

Von quinären Systemen ist das SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO-Na_2O besonders interessant, weil es in dem ternären Schnitt des Teilsystems Diopsid-Anorthit-Albit bereits durch eine Untersuchung von N. L. Bowen[1]) bekannt ist. Aus beliebigen Schmelzen der genannten Komponenten kristallisieren nur die Bodenkörper Diopsid und Plagioklas aus. Das System ist daher im basischen anorthitreichen Teile einem vereinfachten basaltisch-gabbroiddalen Magma, im sauren Teile einem vereinfachten Diorit-(Augitdiorit-)Magma ähnlich (daher

[1]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. [4] **40**, 1915, 161—185; Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1915, 23—50.

wurden diese Gemische von BOWEN als „haplobasaltisch“ oder „haplodioritisch“ bezeichnet (nach dem griechichen ἁπλόος = einfach).

Das Teilsystem Diopsid-Anorthit zeigt ein einfaches eutektisches Kristallisationsschema mit einem Eutektikum bei 42 Gew.-% An; bei 1270° schmelzend. Desgleichen ist das Teilsystem Diopsid-Albit einfach eutektisch bei ca. 97% Albit und einer Temperatur von etwa 1085°.

Das ternäre System weist nur eine einzige stetig abfallende Feldergrenze als Verbindungslinie der beiden Eutektika auf (Fall der eutektischen Linie, vgl. S. 135). Ein ternäres Eutektikum kommt also in diesem System nicht vor. Die nachstehende Darstellung des Zustands-

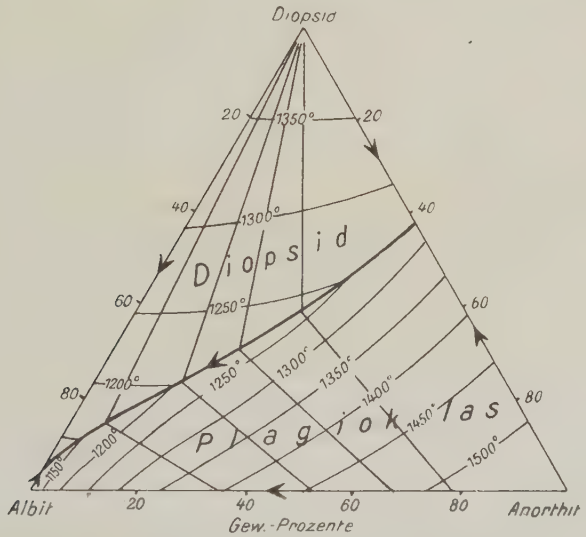


Fig. 157. Das Dreistoffsystem Diopsid-Albit-Anorthit (nach BOWEN).

diagrammes (Fig. 157) zeigt eine Anzahl von Konjugationslinien zwischen Schmelzen und Mischkristallen, sowie die Isothermen von 50° zu 50° fortschreitend. Sämtliche Kristallisationserscheinungen mit Gleichgewichtseinstellung zwischen Schmelze und bereits ausgeschiedenen Mischkristallen, und auch ohne Gleichgewichtseinstellung (also durch Absinken der Bodenkörper, Überkrustung, fraktionierte Kristallisation unter Zonenbildungen) sind daraus unschwer nach den S. 135 ff. gegebenen theoretischen Erörterungen abzulesen.

Die vorliegenden synthetischen Versuchsergebnisse erlauben die folgenden wichtigen Schlüsse auf den magmatischen Kristallisationsverlauf:

1. Von einem Gabbro- oder Diorit-Eutektikum kann keine Rede sein.

2. Durch gravitative Kristallisationsdifferentiation geht das basische basaltisch-gabbroidale Magma stetig in ein saures dioritisches bis syenitisches Magma über.

3. Beim Übergang des basischen Magmas in ein saures nimmt die Menge des Diopsids, also eines „farbigen“ Silikates, fortwährend ab, diejenige des Plagioklases, also

eines „farblosen“ Silikates, ständig zu. Diese Tatsache ist mit der petrographischen Erfahrung in vollständiger Übereinstimmung. Gleichzeitig nimmt der Albitgehalt der Plagioklase ebenfalls zu.

Bei der gleichzeitigen Kristallisation von Diopsid und Plagioklas aus Schmelzen, deren darstellende Punkte auf der eutektischen Linie gelegen sind, ändert sich nämlich das Gewichtsverhältnis der ausgeschiedenen Diopsidmenge zu derjenigen des Plagioklases sehr beträchtlich, von maximal 58% bis zu nur 3% herab. Die haplodioritische Ausscheidung aus einer Schmelze des mittleren Teiles der Feldergrenze stimmt mit der durchschnittlichen Zusammensetzung des Diorits nach Berechnungen von DALY nahezu überein, wenn man vom Eisen- und Kaliumgehalt zunächst absieht. —

In diesem Zusammenhang ist auch besonders wichtig das gegenseitige Verhalten von Diopsid und Nephelin, wie es N. L. BOWEN[1]) eingehend untersuchte, zur Erklärung der Kristallisationsfolge in Monticellit-Alnöiten (vgl. S. 245, Anm. u.). Der Nephelin wirkt auf Diopsid entkieselnd, geht selbst in das Molekül $Na_2O \cdot Al_2O_3$

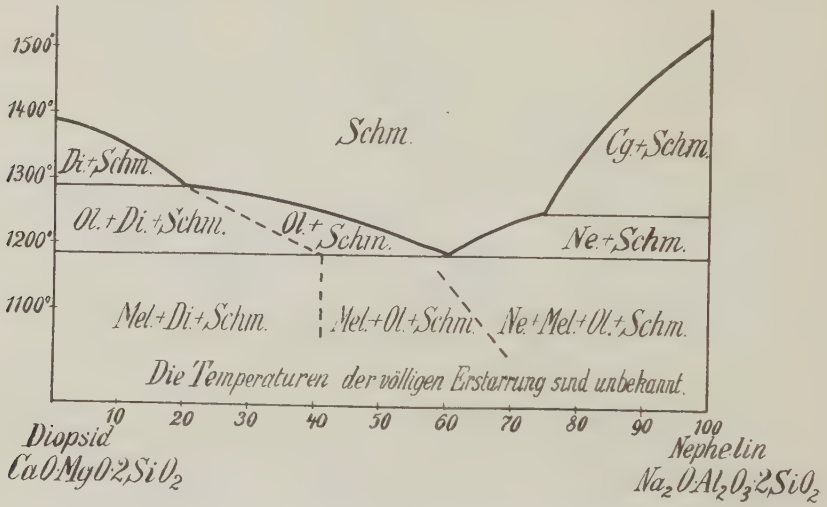


Fig. 158. Kristallisationsschema für Diopsid-Nephelin-Schmelzen (nach BOWEN).

$\cdot 4SiO_2$ über, und führt den Diopsid in Olivin über. In einer späteren Phase der Kristallisation erscheint Monticellit als Kristallart, unter Resorption des Forsterits, und endlich wird auch der Monticellit in Melilith verwandelt. Zuletzt kristallisiert das Natriumalumsilikat als Analcim mit einem Teil des Wassergehaltes der Gesteine.

BOWEN untersuchte systematisch den Einfluß einer Zugabe von Nephelin zu Diopsidschmelzen und erhielt die in dem pseudobinären Diagramm Fig. 158 eingetragenen Kristallisationen. Bei Überschuß an Diopsid kristallisiert niemals Nephelin als solcher aus, sondern Melilithmischkristalle erscheinen als Reaktionsprodukt. Umgekehrt wird in nephelinreichen Gemengen niemals Diopsid ausgeschieden; in einem Mittelfelde des Diagramms treten die für die Alnöite kennzeichnenden Paragenesen Melilith + Olivin + Natron-haltige glasige Grundmasse auf.

Die Reaktionen lassen sich darstellen durch die Gleichungen:

a) 4 Diopsid + 3 Nephelin = 2 Åkermanit + Forsterit + 3 Natronleucitschmelze.

b) 6 Åkermanit + 15 Nephelin =

$$\underbrace{\text{4 Kalksarcolit} + \text{2 Natronsarcolit}}_{\text{Melilith}} + \text{3 Forsterit} + \text{3 Natronleucitschmelze.}$$

[1]) N. L. BOWEN, Amer. Journ. of Sc. [5] **3**, 1922, 1—34.

Nach BOWEN kann man in einem Raumdiagramm des Systems SiO_2-MgO-CaO-Nephelin zum Ausdruck bringen, wie bei einem steigenden Zusatz von Nephelin zu diopsidreichen Schmelzen das Pyroxenfeld (vgl. Fig. 136, S. 236) nach dem SiO_2-Eckpunkte hin sich verschiebt, so daß bei 19% Nephelin die Grenze zwischen dem Pyroxen- und Forsteritfeld über dem darstellenden Punkte der Nephelin-Diopsidmischung der genannten Zusammensetzung zu liegen kommt, so daß bei noch größeren Nephelingehalten als Erstausscheidung nunmehr Forsterit erscheint. Danach kristallisiert dann Pyroxen, zuletzt Melilith. Auch das Monticellitfeld wird nach dem SiO_2-Punkte des Diagramms bei steigendem Nephelinzusatz zu den Gemengen verlagert (s. Fig. 159), und auch dieses Olivinmineral ist in der Ausscheidungsfolge zu erwarten, wie der Monticellit tatsächlich in den oben erwähnten Alnöiten auftritt in der Reihe: 1. Chrysolith; 2. Pyroxen; 3. Monticellit; 4. Melilith; ein jedes folgende Mineral umhüllt und resorbiert das vorhergehende.

Mit dieser BOWENschen Untersuchung der Monticellitmoleküle ist gezeigt worden, daß die experimentelle Bearbeitung einzelner Teile von Vielstoffsystemen direkt außerordentlich wichtige Aufschlüsse über die genetische Natur vieler Gesteine geben kann. Nach ihrem Vorbilde wären noch zahlreiche andere Probleme in Angriff zu nehmen.

In dem von K. H. SCHEUMANN[1]) unterschiedenen Polzenit, einem feldspat- und augitfreien, hauptsächlich durch das Auftreten von Olivin und Melilith gekennzeichneten Oberflächengestein der Alkalireihe wird der Melilith übrigens durchaus nicht als ein Feldspatvertreter aufgefaßt, sondern mit Recht als ein Vertreter des Augits.

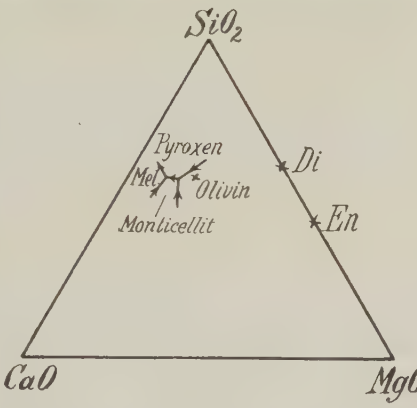


Fig. 159. Kristallisationsfolge in einem Schmelzfluß des Systems CaO-MgO-SiO_2-Nephelin (nach BOWEN).

Als Teile des **quinären Systems SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO-Na_2O** kann man die eigenartigen Aventurinfeldspäte auffassen; man erklärt sich diese Bildungen nach A. JOHNSEN[2]) und O. ANDERSEN[3]) durch eine Entmischung einer ursprünglichen homogenen α-Mischkristallphase von Feldspat und Hämatit oder einer Eisenoxydverbindung, und zwar derart, daß die sehr dünnen (meist nur 50—500 $\mu\mu$ starken) Blättchen des Eisenglanzes sich auf bestimmten Strukturebenen (vielleicht auch auf Gleitflächen) orientiert absetzten.

Die Erscheinung findet sich auch bei Orthoklasen und Mikroklinperthit nicht selten; bemerkenswert ist dazu die Beobachtung von DAY und ALLEN[4]), daß aus dem Schmelzfluß in die ersten Kristallisationsprodukte der Feldspäte kleine Mengen von Fe_2O_3 eintreten. Die Hämatitentmischung der Feldspäte beschäftigte auch P. NIGGLI[5]), der vermutet, daß bei einer Abkühlung Fe_2O_3-haltiger Mischkristalle der Feldspäte

[1]) K. H. SCHEUMANN, Abhdl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. **32**, 1913, 607; s. a. ähnliche Auffassungen bei H. ROSENBUSCH, Elemente der Gesteinslehre, 3. Aufl., 1910, 466 und 482. Neuere ausführliche Mitteilungen bei K. H. SCHEUMANN, Zentr.-Bl. f. Min. **1922**, 495—546.

[2]) A. JOHNSEN, Zentr.-Bl. f. Min. **1911**, 372.

[3]) O. ANDERSEN, Amer. Journ. of Sc. [4] **40**, 1915, 380.

[4]) A. L. DAY und E. T. ALLEN, Zeitschr. f. phys. Ch. **54**, 1905, 21.

[5]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **84**, 1914, 50.

bereits auf 450° die eigentliche Entmischung stattfindet; jedenfalls ist in diesem Zusammenhang die Existenz des Eisenfeldspates $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (S. 234 o.) von größter Bedeutung.

In dem **quinären System SiO_2-Al_2O_3-CaO-K_2O-Na_2O** ist von ganz besonderer mineralogisch-petrologischer Bedeutung das Teilsystem Orthoklas-Albit-Anorthit.

Aus Schmelzversuchen von E. DITTLER[1]) ging bereits hervor, daß basischer Plagioklas etwas Orthoklas in fester Lösung aufzunehmen vermag, und zwar um so mehr, je höher der Natrongehalt des Plagioklas ist. Durch statistische Betrachtungen suchte J. H. L. VOGT[2]) die Gleichgewichte im System Albit-Anorthit festzustellen, unter der Annahme,

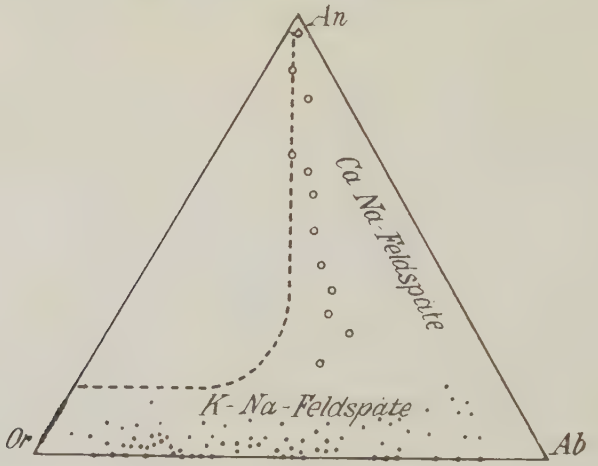


Fig. 160. Das System Anorthit-Albit-Orthoklas (nach HERZENBERG).

daß die Teilsysteme Orthoklas-Albit und Orthoklas-Anorthit beschränkte isodimorphe Mischbarkeit mit Eutektikum (Typus Fig. 44 S. 112) zeigten. So lange namentlich das Letztere fraglich ist (s. S. 267 f. das über den Perthit und Anorthoklas Ausgeführte, kann das nur deduktive Verfahren VOGT's zur Ableitung eines Zustandsdiagrammes noch keineswegs als endgültig betrachtet werden, auch abgesehen von der Notwendigkeit einer synthetischen Bestätigung.

R. HERZENBERG[3]) gab ein statistisches Zustandsdiagramm gleichfalls des Systems Orthoklas-Albit-Anorthit, in welchem im Gegensatz zu den Annahmen VOGT's die Teilsysteme Ab-An und Ab-Or als kon-

[1]) E. DITTLER, TSCHERM. Min. Mitt. **29**, 1910, 273.

[2]) J. H. L. VOGT, TSCHERM. Min. Mitt. **24**, 1905, 490. S. auch interessante Anwendungen in den Studien über anchieutektische Gesteine, Videnskab. Selskab. Skrift. Math.-Naturv. Kl. 1908, Nr. 10.

[3]) R. HERZENBERG, Dissert. Kiel, 1911.

tinuierliche Reihen von Mischkristallen erscheinen, während im System Or-An eine weite Mischungslücke auftritt (Fig. 160). Wenn man auch noch nicht bestimmt sagen kann, ob diese Auffassung HERZENBERG's in allen Einzelheiten richtig ist, so hat sie doch dies für sich, daß die triklinen Anorthoklase weit besser zum Ausdruck gelangen als bei VOGT's Darstellung, und daß sie sich an die Untersuchungen E. MÄKINEN's gut anschließt (vgl. S. 267f.). Der letztgenannte Autor[1]) gibt eine ausführliche Diskussion der Änderung der Mischungsverhältnisse auf Grund zahlreicher Beobachtungen und Analysen.

O. GROSSPIETSCH[2]) hat gezeigt, daß die Plagioklas-Mischkristalle in ihren Dichteeigenschaften bereits durch einen geringen Gehalt an Orthoklas-Molekül wesentlich beeinflußt werden. Aber auch nach seinen sehr gründlichen physikalischen Studien ist es noch nicht möglich, Sicheres etwa über die ternäre Mischbarkeit der drei Feldspäte auszusagen. Über den Einfluß von Orthoklas-Beimengung zu den Plagioklasen auf die optische Charakteristik der letzteren s. R. SABOT[3]). Als Antiperthit bezeichnet man Perthit-ähnliche Verwachsungen von Plagioklas mit Orthoklas, in denen der erstere überwiegt, der Orthoklas als Einwachsung erscheint.

f) Über polynäre Mineralien

An dieser Stelle haben wir nunmehr eine Reihe von kompliziert gemischten Mineralien zu besprechen, welche wegen ihrer Zusammensetzung als Glieder von Vielstoffsystemen betrachtet werden müssen. Alle zeigen in ausgeprägtem Maße die Eigenschaft, polynäre Mischkristalle in mehr oder weniger umfangreichen Bereichen der Konzentration an den verschiedenen Komponenten zu bilden. H. E. BOEKE hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß es nicht eigentlich angängig ist, eine polynäre Mischkristallbildung in der Natur von vornherein als eine isomorphe Mischung mehrerer bestimmter Molekülarten von womöglich doch nur hypothetischen Verbindungen aufzufassen, sondern daß es notwendig ist, zunächst sich über die Lage der darstellenden Punkte der vorkommenden Mischkristalle in dem Vielstoffsystem der oxydischen Komponenten zu vergewissern; stellt es sich dann heraus, daß diese Punkte alle bestimmten Teilsystemen des Ganzen einzuordnen sind, so ist eine solche Vereinfachung durch Aufstellung einzelner Verbindungen innerhalb des Teilsystems als Komponenten desselben nicht nur erlaubt, sondern in vielen Fällen geradezu geboten. Wir werden im allgemeinen niemals daran denken, etwa von den Kalknatronfeldspäten nur als von Mischkristallen der Komponenten SiO_2. Al_2O_3, CaO und Na_2O zu reden, obwohl die genannten Stoffe dem Vierstoffsystem dieser Komponenten zugehören, wohl aber einem binären Teilsystem desselben, dem System

[1]) E. MÄKINEN, Geol. Fören. Förhdl. **39**, 1917, 121.
[2]) O. GROSSPIETSCH, TSCHERM. Min. Mitt. **33**, 1915, 27—47.
[3]) R. SABOT, Compt. rend. soc. phys. d'hist. nat. Genf, **35**, 1918, 72.

Anorthit-Albit angegliedert werden können, eine Vereinfachung von größter praktischer Bedeutung. Wenn daher gelegentlich der Kritik H. E. BOEKEs an den älteren Anschauungen G. TSCHERMAKS über die polynären gemeinen Augite der Standpunkt des Erstgenannten oft verkannt worden ist und ihm des öfteren vorgehalten wurde, er strebe eine Auflösung jener natürlichen komplexen Mischkristalle in die oxydischen Komponenten selbst an, zum Unterschiede der TSCHERMAKschen Theorie (s. u.), so ist prinzipiell dieses Mißverstehen der BOEKEschen Kritik abzulehnen und ihre Berechtigung von vornherein anzuerkennen. Der richtige Kern an etwa schon vordem ausgesprochenen Mischungstheorien polynärer Mineralien wird dann von Fall zu Fall erst aus der Disskussion der Resultate einer physikalisch-chemischen Untersuchung des Einzelfalls zu entscheiden sein.

Da eine solche Untersuchung zunächst angesichts der außerordentlichen Verwicklung polynärer Gleichgewichte (s. S. 157ff.) experimentell versagt, so ist es notwendig, zunächst deduktiv auf analytisch-statistischem Wege eine Übersicht des allgemeinen Typus der zu untersuchenden Vielstoffsysteme zu gewinnen. In vielen Fällen ist das vorliegende analytische Untersuchungsmaterial so reichhaltig, daß in der Tat eine sehr vollständige Übersicht über die vorhandenen „Mischungsräume“ sich ergibt. In vielen Fällen ist es auch erlaubt, von den allgemeinsten Darstellungen in den eigentlichen Vielstoffsystemen abzusehen und durch vereinfachende Annahmen analog den S. 158f. besprochenen die Zahl der zur Untersuchung heranzuziehenden Komponenten wesentlich zu reduzieren und so die allgemeine Darstellung der mehrdimensionalen Mischungsräume auf einfache dreidimensionale oder gar ebene Darstellungen zurückzuführen, wofür die folgenden Beispiele eine größere Reihe von Beispielen ergeben.

Die Pyroxenmineralien

Es ist nach den früheren Betrachtungen angängig, zunächst die einfachen rhombischen und diopsidischen Pyroxene von den gemeinen Tonerdeaugiten und diese wieder von den Alkalipyroxenen zu sondern.

a) Die diopsidischen Pyroxene sowie die rhombischen Glieder der Bronzitreihe lassen sich dem System SiO_2-FeO-MgO-CaO unterordnen, werden aber am besten im Zusammenhang mit den anderen Pyroxenen besprochen. Über die Mischkristalle der Diopsid-Klinoenstatitreihe s. die Erörterungen S. 240ff.; sehr verschieden von ihnen sind die in den natürlichen Mineralien vorliegenden Mischkristalle der entsprechenden Moleküle in ihrem gegenseitigen Verhalten. Wir haben bei Besprechung des Teilsystems Diopsid-Enstatit im System SiO_2-MgO-CaO gesehen, wie erhebliche Unterschiede zwischen der lückenlosen Bildung

von Mischkristallen zwischen Diopsid und Klinoenstatit einerseits und der großen Mischungslücke im System Diopsid-Enstatit andererseits bestehen (vgl. S. 243). Erst, wenn ein erheblicher Teil des Mg im Pyroxen durch Fe″ isomorph ersetzt ist, finden sich bei den natürlichen Mineralien Anzeichen eines kontinuierlichen Überganges vom Molekül $Ca(Mg, Fe'')(SiO_3)_2$ zu $(Mg, Fe)SiO_3$, was allerdings mit der Zugehörigkeit des Diopsids einerseits und des Bronzits und Hypersthens andererseits zu verschiedenen

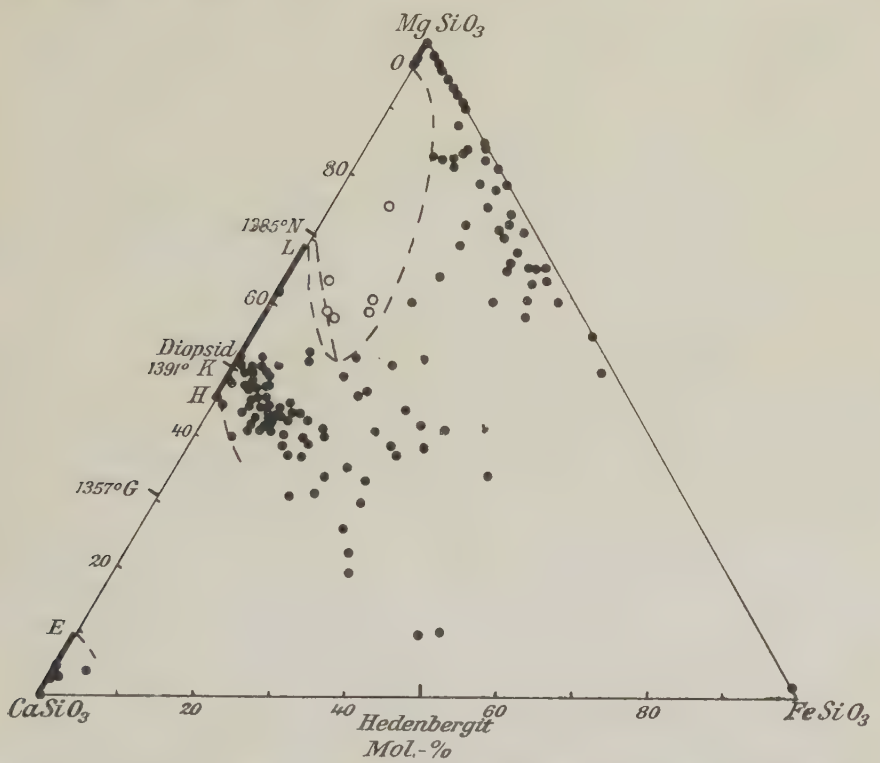


Fig. 161. Statistisches Diagramm des Systems $FeSiO_3$-$CaSiO_3$-$MgSiO_3$ (nach Sosman).

Syngonieen schwer in Einklang zu bringen wäre. Dieses Verhalten wird nun durch ein statistisches Diagramm von R. B. Sosman[1]) in übersichtlicher Weise klargelegt. Zwar ist diesem Diagramm (Fig. 161) das teilweise unrichtige Schema nach älteren Untersuchungen von Allen c. s. für das System $CaO \cdot SiO_2$-$MgO \cdot SiO_2$ (s. S. 238, Anm. 2) zugrunde gelegt, doch werden die mineralogischen Tatsachen dadurch nicht berührt. Sosman berechnete die von Dana, Clarke, Washington, Wahl u. a. gesammelten Analysen von Pyroxenmineralien und Gesteinen auf Molekularprozente der Oxyde und zeichnete diejenigen, bei welchen die Molekularsumme $SiO_2 + MgO + FeO + CaO$ 94% übertrifft, in ein Dreiecks-

[1]) R. B. Sosman, Journ. Washingt. Acad. of Sc. **1**, 1911, 54.

diagramm mit den Komponenten $CaSiO_3$, $FeSiO_3$, $MgSiO_3$ ein. Auf der linken Seite sind die Bereiche der Mischkristalle ausgezogen; schwarze Punkte geben die Zusammensetzung der einheitlichen Mineralien, Ringe diejenigen von Pyroxengesteinen mit nur zwei Mineralien (Diopsid und Bronzit bezw. Hypersthen) an. Es zeigt sich, daß die Punkte von den Ringen durch eine geschlossene Kurve getrennt werden können: das Gebiet innerhalb der Kurven kann man als „eutektisches Gebiet" bezeichnen. Magmen von einer Zusammensetzung außerhalb der Kurve kristallisieren zu einheitlichen Mischkristallen, die kontinuierlich von Diopsid bezw. Diallag zu Hypersthen und Bronzit übergehen; Magmen von einer Zusammensetzung innerhalb der Kurve dagegen zerfallen bei der Kristallisation in zwei Mineralien, deren darstellende Punkte an verschiedenen Seiten des eutektischen Gebietes auf der Grenzkurve liegen. Die Verbindungslinie dieser Punkte muß durch den darstellenden Punkt des betreffenden Gesteins gehen, wie es bei einem Vorkommen, wo die beiden Mineralien sowie das Gestein analysiert worden waren, auch wirklich zutraf.

b) Die gemeinen Augite (Tonerde-Augite). Die verwickelte Zusammensetzung der gewöhnlichen gesteinsbildenden Augite hat eine quantitative Untersuchung der Bildungsbedingungen dieser wichtigen Mineralien bislang verhindert, wenn auch rein präparative Schmelzversuche über diesen Gegenstand sehr zahlreich und oft erfolgreich gewesen sind.

Durch eine statistische Bearbeitung von mehr als 160 Analysen tonerdehaltiger monokliner Augite aus der vorhandenen Literatur hat H. E. Boeke[1]) die chemische Zusammensetzung der Tonerdeaugite ermittelt und auf diese Weise die polynäre Mischbarkeit der Glieder der Pyroxenfamilie in einem Zustandsdiagramm dargetan. Zu diesem Zwecke wurden die gegebenen Analysen auf Molekularprozente der Oxyde SiO_2, CaO, $(Mg, Fe'', Mn)O$ und $(Al, Fe''', Cr^2))_2O_3$ umgerechnet und als Punkte im darstellenden Tetraeder eingetragen. Die Projektion desselben geschah zunächst nach der S. 150 angegebenen Art auf die kristallographischen Achsenebenen des letzteren. Hierbei ergab sich folgendes: Der tonerdehaltige monokline Augit ist im wesentlichen ein Mischkristall der Komponenten SiO_2, $(Al, Fe''')_2O_3$, $(Mg, Fe'')O$ und CaO, dessen Sättigungsgrenze in der Tetraederdarstellung einen Körper von der Gestalt einer unten keilförmig abgeflachten Birne ergibt, mit der Längsrichtung ungefähr parallel zur Linie Diopsid-Enstatit. In Fig. 162 ist die Lage des Mischungskörpers im Tetraeder und seine (quantitativ)

[1]) H. E. Boeke, Zeitschr. f. Krist. **53**, 1914, 445.

[2]) Über eine wenig erfolgreiche Untersuchung zur Darstellung von Chromdiopsid s. C. Doelter, Tscherm. Min. Mitt. **32**, 1913, 129; Sitzgs.-Ber. K. Akad. d. Wiss., Wien, **122**, 1913, 16.

eingetragenen Projektionen auf die Achsenebenen wiedergegeben; durch Drehung um die kristallographischen Achsen sind die drei Projektionen als Grundriß, Aufriss und Seitenriß in die Zeichenebene gebracht. Punkte innerhalb des Mischungskörpers stellen ungesättigte, Punkte auf seiner Oberfläche gesättigte Mischkristalle dar. Der Mischungskörper berührt die Tetraederfläche CaO-$(Mg, Fe'')O$-SiO_2 auf der Linie Diopsid-Enstatit. Nach dem S. 243 Besprochenen müßte der Mischungsraum sich für den Klinoenstatit bis zum Punkte En, für eisenarmen Enstatit dagegen nicht so weit ausdehnen. Die Abgrenzung ist an der Ägirin-

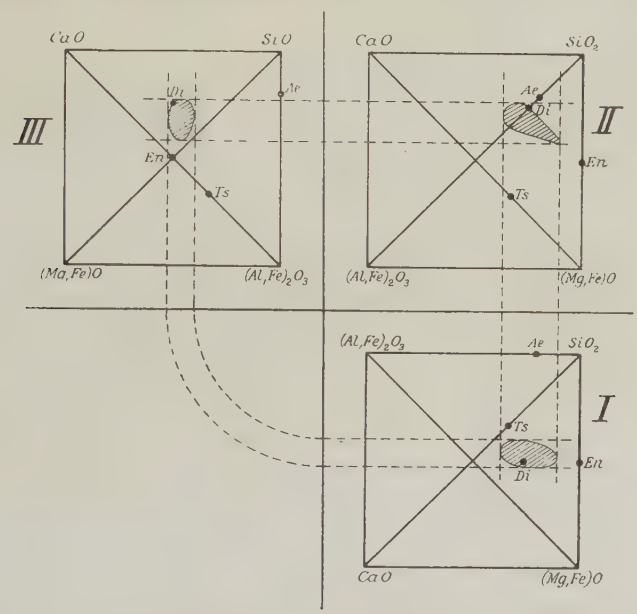


Fig. 162. Die polynäre Mischbarkeit der tonerdehaltigen Augite (nach Boeke).

seite noch etwas unsicher; ein kontinuierlicher Übergang von diopsidischem bezw. gemeinem Augit zu Ägirin ist jedoch wenig wahrscheinlich.

Übersichtlicher werden die vorstehend schon gegebenen Verhältnisse besonders auch dann, wenn man den Mischungskörper auch auf die Ebene $CaO \cdot SiO_2$ (Wollastonitpunkt Wo)-$MgO \cdot SiO_2$ (En-Punkt)-Al_2O_3 projiziert, wie dies H. E. Boeke[1]) in einer späteren Mitteilung angegeben hat. Vor allem fällt in dieser Projektionsart der erhebliche Abstand des Mischungskörpers von dem von Tschermak vordem hypothetisch aufgestellten Alumosilikat $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$(Molekül Ts in Fig 163—165) auf, so daß man Boekes Zweifel an der Gültigkeit der Tschermakschen Theorie der Tonerdeaugite einsieht).

[1]) H. E. Boeke, Zentr.-Bl. f. Min. 1915, 430.

An Hand des obigen Ergebnisses über die Mischkristallbildung im Augit wäre nun weiter zu untersuchen, welche Mineralien sich in Verwachsung mit den gesättigten und ungesättigten Mischkristallen des Augites aus dem Magma ausgeschieden haben. Im Übrigen sollten derartige statistische Studien nur immer als Vorstudien zu späteren synthetischen Forschungen aufgefaßt werden.

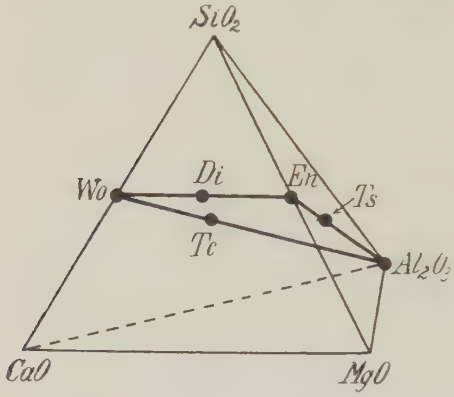


Fig. 163. Die Pyroxenmineralien des Systems SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO.

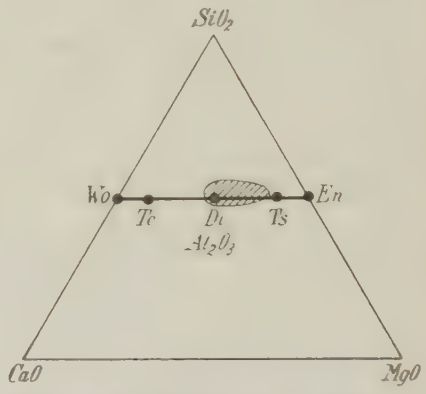


Fig. 164. Projektion des Augitmischungskörpers im System SiO_2-Al_2O_3-MgO-CaO (nach Boeke).

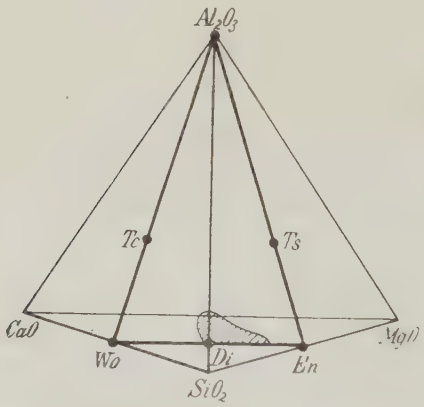


Fig. 165. Projektion des Augitmischungskörpers im System SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO (nach Boeke).

G. Tschermak[1]) hatte 1871 aus der Umrechnung von sechs Augitanalysen von Rammelsberg und Wedding die Hypothese aufgestellt, daß der tonerdehaltige Augit aus Diopsid und einem für sich unbekannten Silikat (Mg, Fe″, Mn″)O · (Al, Fe‴)$_2$SiO$_6$ zusammengesetzt sei (entsprechend dem schon erwähnten Moleküle Ts). Durch die oben besprochene statistische Untersuchung hat es sich aber herausgestellt, daß für die Einführung dieses hypothetischen Silikates als Komponente des Augits, wie auch des später hinzugenommenen Silikates $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Tc in Fig. 164 und 165) kein hinreichender Grund vorliegt[2]).

Über den Zusammenhang der geometrischen Eigenschaften der isomorphen Pyroxene mit der Zusammensetzung s. A. Ledoux, Bull. soc. franç. de Min., **39**, 1916, 232.

[1]) G. Tschermak, Tscherm. Min. Mitt. 1871, 30.

[2]) Weitere Diskussionen über diesen Gegenstand s. bei G. Tschermak, Tscherm. Min. Mitt. **32**, 1914, 520; Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 225; **1916**, 1; H. E. Boeke, ebendort **1915**, 1; F. Zambonini, Zeitschr. f. Krist. **55**, 1915, 132; C. Doelter, Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 185; über Augite, in denen das Verhältnis RO : SiO_2 größer als 1 ist, s. G. Cesaro, Bull. soc. géol. de Belg. **40**, 1913, 413.

c) Über die Alkalipyroxene ist noch keine hinreichende Klarheit bezüglich ihrer polynären Mischbarkeit geschaffen, auch nicht eine statistische Bearbeitung des reichen analytischen Materiales vorhanden.

Die Amphibolgruppe

Synthetische Erfahrungen über die Entstehung der Hornblenden sind spärlich und vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus völlig ungenügend, so daß eigentlich nur die negative Aussage gemacht werden kann, daß sie zu den aus trockenen Schmelzflüssen kristallisierenden in magmatischen Gesteinen vorkommenden Mineralien nicht gehören, sondern in solchen zu Hause sind, in welchen auch flüchtige Komponenten, vor allem das Wasser, eine wesentliche Rolle spielten. Wenn die Hornblenden an dieser Stelle trotzdem berücksichtigt werden müssen und nicht erst später angeführt werden können, so ist vor allem ihre nahe Verwandschaft mit den Pyroxenmineralien für diesen Vorgang bestimmend. Über den Wassergehalt der einfachen Tremolit-Amphibole s. bereits S. 243.

Wird Hornblende umgeschmolzen, so scheiden sich Kristalle von der Form des Augits wieder aus der Schmelze aus; auch sonst liegen alle Anzeichen vor, daß der Augit im großen Ganzen eine Kristallartist ist, bei hoher Temperatur, die Hornblende aber im allgemeinen bei niederer Temperatur stabil ist[1]). Doch ist dabei wohl zu beachten, daß gelegentlich auch Ausnahmen von dieser Annäherungsregel beobachtet werden[2]). Das Vorkommen von Uralit, pseudomorph nach Augit in metamorphen Gesteinen, weist ebenfalls auf die größere Stabilität der Amphibole bei niedrigeren Temperaturen gegenüber dem pyrogenen Augit hin. Allerdings ist gerade in dem Beispiel des Uralits wohl zu beachten, daß bei seiner Bildung stets etwas Kalk austritt, von einer eigentlichen Paramorphose von Hornblende nach Augit also beim Uralit nicht gesprochen werden darf. Der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung von Hornblende in Augit, findet nur bei hoher Temperatur in Ergußgesteinen statt[3]). Sicheres läßt sich jedenfalls über die Stabilitätsbedingungen von Augit und Hornblende noch immer nicht aussagen, und nach den Erfahrungen bei dem einfachen Magnesiummetasilikat $MgO \cdot SiO_2$ (S. 186ff.) ist ein kompliziertes Verhalten zu erwarten.

[1]) Auch der Wasserdampfgehalt der Magmengesteine ist besonders für die Kristallisation der Hornblende bestimmend, sind doch zuweilen Hornblende-Andesite direkt typisch für untermeerische Bildungen, Pyroxenandesite für festländische oder wenigstens für Ergußgesteine, welche nicht mit Meerwasser in Berührung kamen (vgl. H. A. Brouwer, Compt. rend. **173**, 1921, 240—242.

[2]) So fand A. Lacroix (Compt. rend. **163**, 1916, 279), daß Riebeckit, ein Alkaliamphibol, unter Umständen weniger stabil als der entsprechende Alkalipyroxen Ägirin ist.

[3]) F. Becke, Tscherm. Min. Mitt. **16**, 1897, 328; über die Bildung grüner Hornblende aus Bronzit s. z. B. H. Küchler, Chemie der Erde, **1**, 1914, 58.

Für die Beziehung der braunen basaltischen zur gemeinen grünen Hornblende ist ein Befund von C. SCHNEIDER[1]) und M. BELOWSKY[2]) von Interesse. Durch einfaches Glühen ändern sich die Farben, der Pleochroismus, die Stärke der Doppelbrechung und die Lage der Auslöschungsrichtungen der grünen Hornblende derart, daß das Material alsdann nicht mehr von der basaltischen zu unterscheiden ist. Insbesondere ging bei diesen Versuchen die Auslöschungsschiefe auf (010) von 8,5° auf etwa 0° herab. Gleichzeitig findet eine Oxydation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem statt. Manche braunen Hornblenden in Oberflächengesteinen mögen in dieser Weise sekundär aus grüner Hornblende entstanden sein.

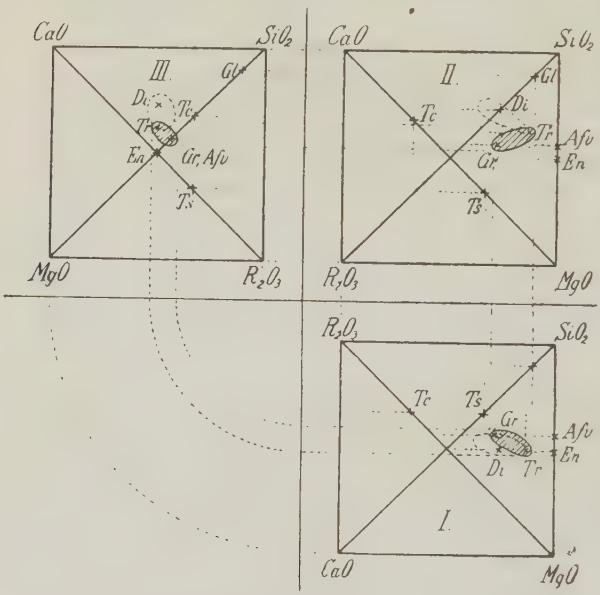


Fig. 166. Amphibole und Pyroxene in ihrer Beziehung zum Vierstoffsystem SiO_2-R_2O_3-MgO-CaO.

Eine eingehende statistische Betrachtung über die polynäre Mischkristallbildung in der gesamten Amphibolgruppe versuchte W. EITEL[3]) nach Aufzeichnungen im Nachlasse von H. E. BOEKE und P. KLING. Es wurde nach den Prinzipien der Darstellung eines Vierstoffsystemes mit den Komponenten SiO_2, R_2O_3, RO und CaO die molekular-prozentische Berechnung der vorhandenen sehr zahlreichen Analysen von Hornblenden (insgesamt mehr als 300) durchgeführt und deren darstellende Punkte in das Konzentrationstetraeder eingetragen. Die Darstellung ist völlig analog der von BOEKE bei den Augiten gebrauchten, so daß die Resultate beider statistischer Untersuchungen sich direkt vergleichen lassen, abgesehen von den Alkali-Gliedern, für welche BOEKE die entsprechenden Werte bei den Pyroxenen nicht berechnet hatte. Auch hier ergibt sich für die Hornblenden ein Mischungskörper, der aber durchaus nicht dem der Pyroxene gleicht, sondern eine sehr beträchtliche Häufung der darstellenden Punkte in der Nähe der in Fig. 166 ff. kenntlichen Linie

[1]) C. SCHNEIDER, Zeitschr. f. Krist. **18**, 1891, 584.
[2]) M. BELOWSKY, N. Jahrb. f. Min. **1891**, I, 291.
[3]) W. EITEL; N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **47**, 1922, 200 ff.

Gr-Tr verrät, womit die Moleküle des Tremolits $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ und das sogenannte Granatmolekül (Syntagmatit) nach einer Theorie der Amphibole nach G. TSCHERMAK[1]), $CaO \cdot 2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, gemeint sind. Mit dem Punkte Gl ist das Molekül des Glaukophans, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, noch eingetragen, und man erkennt, daß jedenfalls die darstellenden Punkte der Alkaliamphibole sich nach ihm zu wie auch nach dem Molekül des Arfvedsonits (Afv $= Na_2O \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2$) hin erstrecken. Im wesentlichen stellt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Resultate der statistischen Untersuchung mit den Erfordernissen der TSCHERMAKschen Mischungstheorie der Amphibole heraus; eine Erweiterung dieser Anschauung ist aber geboten durch den Eintritt des Wassers, wie dies auch die sorg-

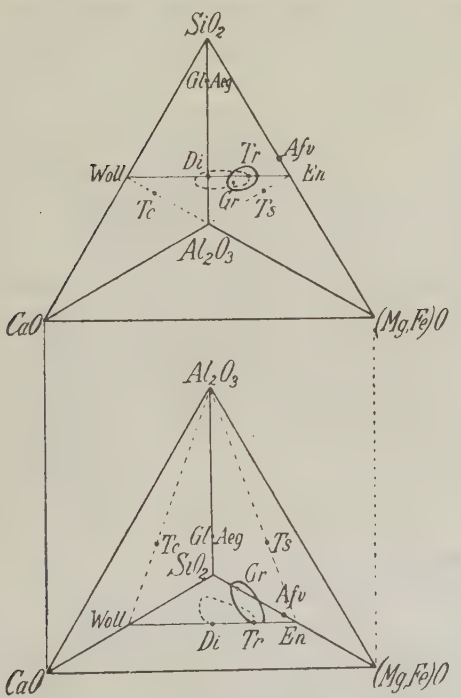


Fig. 167.
Wie Fig. 166.

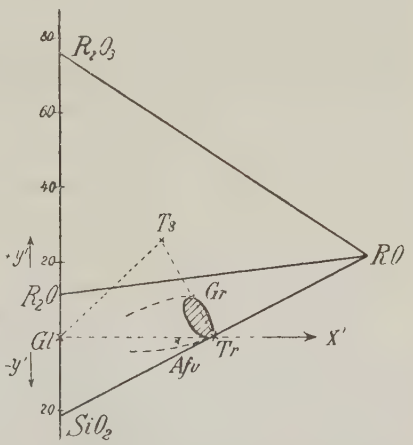


Fig. 168. Die gemeinen u. Alkaliamphibole im Vierstoffsystem SiO_2-R_2O_3-RO-R_2O.

fältigen Untersuchungen von ALLEN und CLEMENT (s. S. 243, sowie von PENFIELD und STANLEY) ergeben haben. Die Moleküle Ts und Tc, welche nach TSCHERMAKS Anschauung bei den Pyroxenen berücksichtigt werden sollen, haben bei den Amphibolen jedenfalls keinerlei Bedeutung.

Besonders deutlich wird der Chemismus der Hornblenden, wenn wir auch noch die Komponente H_2O hinzunehmen und die Betrachtung auf das darstellende Tetraeder des Vierstoffsystems SiO_2-R_2O_3-RO-R_2O übertragen. H. E. BOEKE[2]) hat bereits die für eine solche Darstellung am geeignetsten liegenden Projektionsarten diskutiert, und nach diesen

[1]) G. TSCHERMAK, TSCHERM. Min. Mitt. 1871, 42; weitere Literaturangaben bei W. EITEL, 1 c.

[2]) H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. **1916**, I, 118—125.

Methoden sei in der Fig. 168 in einer Schnittebene des genannten Tetraeders dargestellt, wie die Hornblenden sich von der Linie Gr-Tr nach den Polen des Glaukophans und Arfvedsonits hin erstrecken, ein Beweis, daß die Hornblenden direkt feste Lösungen der Metasilikate $RO \cdot SiO_2$, der Sesquioxyde und der Alkalien incl. des Wassers darstellen. Der Mischungskörper ist in dem zweiten Tetraeder ein gestreckteiförmiges Gebilde, mit der Längsrichtung an der Linie Gr-Tr, verlängert nach den Polen Gr und Gl. Im allgemeinen kann man sagen, daß alle Amphibole sich dem Raume Tr-Gr-Afv-Gl einbeschreiben lassen, wenn man noch berücksichtigt, daß auch eine Ausdehnung des Mischungsraumes nach dem Pole R_2O wegen ihres Wassergehaltes eintritt.

Die Verhältnisse bei direktem Vergleich der Mischungskörper für die Pyroxene und Amphibole zeigen uns wiederum, daß von einem eigentlichen Dimorphismus dieser Substanzen nicht die Rede sein darf. Bei den Pyroxenen ist die maximale Häufigkeit der Mischkristalle beim Diopsidpunkte, für die Amphibole aber längs der Linie Gr-Tr zu beobachten, wozu noch die charakteristische Mischkristallbildung der Amphibole mit der Komponente H_2O kommt. Der Amphibolraum ist weiter vom CaO-Pole entfernt, sodaß das ganze Gebilde mehr in das Innere des zuerst genannten Tetraeders versetzt erscheint gegenüber dem Pyroxenkörper. Während der letztere die Linie Wo-En (Fig. 167) berührt, ist der Amphibolkörper flachscheibenförmig im Inneren des Tetraeders gelegen.

Die Glimmergruppe

Quantitative Untersuchungen über die Bildungsbedingungen der Glimmer liegen bislang noch nicht vor. Die Wasserführung dieser Verbindungen erschwert wie bei den Amphibolen die experimentelle Bearbeitung der einschlägigen Systeme sehr erheblich, doch sind glimmerähnliche Produkte schon häufig künstlich dargestellt worden.

Die Annahme von Wasser im Glimmermolekül ist nur so zu verstehen, daß in der oxydisch geschriebenen Formel der Glimmer Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis H_2O auftreten. In einer Reihe von Stoffen, die von diesem Gesichtspunkte aus Wasser enthalten, kann Wasser durch Temperaturerhöhung oder schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Umgebung leicht ausgetrieben werden, während wieder bei anderen Stoffen[1]) ein häufig lang andauerndes Glühen dazu nötig ist. Man unterscheidet diese beiden Arten des Wassergehaltes im oxydisch aufgefaßten Molekül als Kristallwasser und als Konstitutionswasser. Zu der zweiten Gruppe gehört auch das Wasser im Glimmer.

[1]) Vgl. dazu M. Dittrich und W. Eitel, Zeitschr. f. anorg. Ch. 77, 1912, 365.

W. W. COBLENTZ[1]) hat einen bemerkenswerten physikalischen Unterschied der beiden Arten von Wasserbindung festgestellt. Stoffe mit Kristallwasser, z. B. Salzhydrate wie Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ zeigen Absorptionsbänder im ultraroten Teile des Spektrums bei $\lambda = 3, 2\mu$ bezw. nach größeren Wellenlängen hin verschoben[2]). Demgegenüber weisen andere Stoffe, deren Wassergehalt man auch sonst als Konstitutionswasser auffaßt, z. B. Kaliglimmer, Tremolit, diese Absorption im Ultrarot nicht auf. Diese optische Methode ist dazu geeignet, daher über den Molekularbau mancher Mineralien wichtige Aufschlüsse zu liefern[3]).

Bemerkenswert ist besonders, daß das in den polynären Mischkristallen auftretende Wasser hiernach als Konstitutionswasser nicht etwa nur ganz lose festgehalten erscheint, sondern doch in den Raumgitterbau eingefügt. Umso merkwürdiger sind die Erscheinungen der Entwässerung bei solchen Mineralien, bei denen eine völlige Zerstörung des Kristallgebäudes alsdann nicht stattfindet, sondern nur ein Abbau, der zum Teil wieder rückgängig gemacht werden kann und in diesem Sinne den Anschluß der polynären Mischkristalle mit Wassergehalt an die später ausführlich zu besprechenden Zeolith-Arten (Abschn. C) vermittelt.

Entfernt man nämlich durch Glühen das Wasser aus dem Glimmer, so bleibt dennoch das Mineral optisch durchaus einheitlich, und die optische Orientierung wie auch die Größe von 2V ändert sich nicht wesentlich[4]). Es liegt hier somit ein Fall des kristallographisch-chemischen Abbaues (nach F. RINNE) vor, wie er besonders bei den Mineralien der Zeolithgruppe typisch ist. Sehr wahrscheinlich ist also das Wasser im Glimmer in Gestalt fester Lösung enthalten, also nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen, wie wir ein Gleiches bei den Hornblenden bereits gesehen haben.

Über das Phänomen der Rutilentmischung der Glimmer, d. h. die orientierte Einlagerung von Rutil in die Glimmer analog den orientierten, durch Entmischung einer festen Lösung entstandenen Eisenglanzblättchen im Feldspat (vgl. S. 224) s. P. NIGGLI[5]).

Einen statistischen Versuch zur Einteilung der Zusammensetzung des Biotits in bezug auf das Gestein, in dem dieser Glimmer vorkommt, hat Z. WEYBERG[6]) gemacht.

Die vollständige Bearbeitung der Mischkristallbildung in der Glimmergruppe auf Grund statistischer Untersuchungen führte H. E. BOEKE[7]) durch. Nach der Theorie der chemischen Zusammensetzung der Glimmer nach G. TSCHERMAK[8]) sind diese aufzufassen als Mischungen des reinen

[1]) W. W. COBLENTZ, Phys. Rev. **20**, 1905, 252; **30**, 1910, 322. Ausführlich als Public. Carnegie-Institut. Wash. 1906 Nr. 65 und 1908 Nr. 97.

[2]) S. besonders CL. SCHAEFER und M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. **50**, 1916, 339. Vor allem bemerkenswert ist auch der Dichroismus bezw. Trichroismus der Eigenschwingungen in verschiedenen Polarisationsrichtungen der ultraroten Strahlung, wenn das Kristallwasser in optisch ein- oder zweiachsigen Kristallen auftritt.

[3]) Über höchst interessante valenztheoretische Betrachtungen von Kristallwasser-Bindung s. W. KOSSEL, d. Naturw. **7**, 1919, 364.

[4]) A. BRUN, Bull. soc. franç. de Min. 1913, 44.

[5]) P. NIGGLI, Preisschr. d. JABLONOWSKYschen Gesellsch. Leipzig **47**, 1920, 212.

[6]) Z. WEYBERG, Bull. d. Univ. Warschau **4**, 1909, 1—4; **5**, 1—107; Ref. Zeitschr. f. Krist. **51**, 1912, 112.

[7]) H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. **1916**, I, 83—117.

[8]) G. TSCHERMAK, Zeitschr. f. Krist. **3**, 1879, 122; die von F. W. CLARKE (The Data of Geochemistry 1911, 373) gegebene Theorie der Glimmer-Zusammensetzung deckt sich mit den Annahmen TSCHERMAKS insofern, als die von dem Ersteren angenommenen Moleküle ihre darstellenden Punkte in der Normal- und Halbierungsebene haben.

Muskovits mit der Grundformel $R_2O \cdot R_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und dem Olivin-Molekül $2RO \cdot SiO_2$. Dem Muskovitmolekül käme demnach der in Fig. 169 angegebene Punkt M in dem darstellenden Tetraeder des Systems SiO_2-R_2O_3-RO-R_2O zu, dem Olivin der Punkt Ol auf der Kante RO-SiO_2. Die Ebene durch M, Ol und SiO_2 sei als Halbierungsebene bezeichnet, und die durch M—Ol verlaufende zur Halbierungsebene senkrechte als Nor-

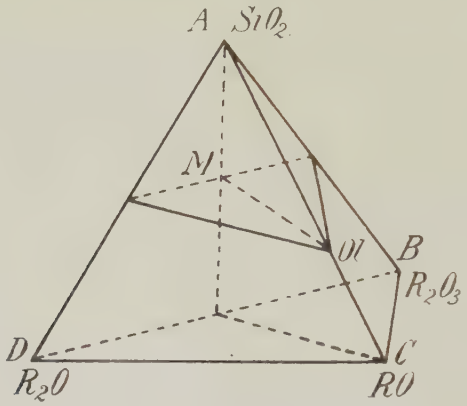


Fig. 169. Die Glimmermoleküle im Vierstoffsystem SiO_2-R_2O_3-RO-R_2O.

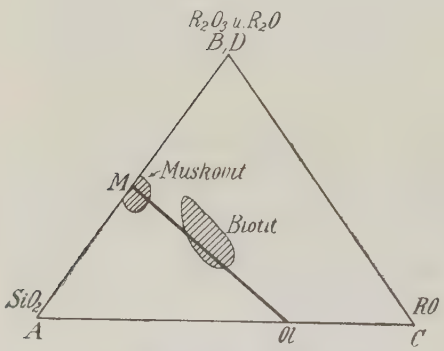


Fig. 170. Projektion der Glimmer-Mischungskörper auf die Halbierungsebene (nach Boeke).

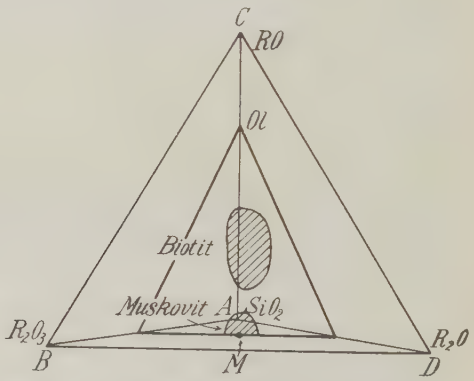


Fig. 171. Projektion der Glimmer-Mischungskörper auf die Normalebene (nach Boeke).

malebene. Projiziert man nun die molekularprozentisch berechneten Analysenzahlen in einer bestimmten Weise auf diese beiden Ebenen, so werden sich die Glimmermischkristalle bei strenger Gültigkeit der Tschermakschen Hypothese in der Normalebene längs der Linie M—Ol verteilen, höchstens etwas aus dieser Ebene heraustreten. Die Untersuchung Boekes auf Grund von 207 ausgesuchten Glimmeranalysen zeigt nun, daß die Zusammensetzung des Muskovits in der Tat sich in einem verhältnismäßig kleinen Gebiete um den Punkt M bewegt. Ein Vorherrschen von R_2O ist häufiger als ein solcher von R_2O_3. Die Pro-

jektion auf die Halbierungsebene (Fig. 170) zeigt aber auch, daß eine kleinere Zahl von Muskovitanalysen einen ziemlich erheblichen Überschuß an SiO_2 aufweist; es handelt sich bei solchen Glimmern im wesentlichen um Serizite, bei denen leicht eine Durchwachsung mit Quarz beobachtet wird, wie dies H. LASPEYRES[4]) zeigte (hierher gehörten auch die Phengite TSCHERMAKS).

Die chemische Zusammensetzung der Biotite dagegen weicht von der Linie Muskovit-Olivin oft nicht unerheblich ab, und man erkennt deutlich in Fig. 170 und 171, daß der Mischungsraum für die Biotite unsymmetrisch zur Halbierungsebene gelegen ist; es findet vielmehr eine Annäherung zur Seite des R_2O-Poles statt. Die Einteilung der Biotite in Lepidomelane und Phlogopite ergibt sich nur in bezug auf das natürliche Vorkommen und auf den Gehalt von viel bezw. wenig Eisen in den entsprechenden Mischkristallen. Im Muskovit beträgt das Molverhältnis $Fe_2O_3 : (Fe_2O_3 + Al_2O_3)$ maximal etwa 13%, im Biotit aber 47%. Der oft recht beträchtliche Titangehalt der Biotite (bis 10—12% TiO_2) kann sehr wohl als Ti_2O_3 isomorph R_2O_3 vertretend enthalten sein.

Die Granatgruppe

Unter Granat versteht man Doppelverbindungen von Orthosilikaten $2RO \cdot SiO_2$ und $2R_2O_3 \cdot 3SiO_2$ im Verhältnis 3 : 1; die Formel läßt sich also zusammenziehen zu $3\overset{II}{R}O \cdot \overset{III}{R}_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Als R^{II} treten hauptsächlich auf Ca, Mg, Fe″ und Mn″, als R^{III}, Al, Fe‴, Cr‴ und dreiwertiges Titan. Daneben kommen im Granat vereinzelt oder ganz untergeordnet vor die Alkalien, Chromoxydul, Yttriumoxyd, seltene Erdmetalle, Manganoxyd usw., während ein Teil des Siliciumdioxydes durch Titandioxyd ersetzt sein kann (Beispiel für den „Massenisomorphismus"). Man unterscheidet hauptsächlich folgende Arten der Granate:

Grossular = Kalktongranat;
Pyrop = Magnesiatongranat;
Almandin = Eisentongranat;
Spessartin = Mangantongranat;
Andradit = Kalkeisengranat;
Melanit = stark titanhaltiger Andradit.

Granat bildet ein typisches Beispiel für inkongruente Schmelzung, denn schon vor der Verflüssigung zerfällt die ursprünglich einheitliche Verbindung, und beim Umschmelzen von natürlichem Granat erhält man eine Anzahl verschiedener Neubildungen nebeneinander wie Pyroxene, Anorthit, Melilith, Eisenglanz usw. je nach der benutzten Granatvarietät, niemals aber wieder Granat. Auch z. B. in dem von SHEPHERD und RANKIN ausgearbeiteten Diagramm des Dreistoffsystems SiO_2-Al_2O_3-CaO (S. 218ff.)

[4]) H. LASPEYRES, Zeitschr. f. Krist. 4, 1880, 247.

fehlt der Grossular durchaus. Die Bildungsverhältnisse des Granates liegen daher noch völlig im Dunkeln.

Die Mineralien der Granatgruppe treten in der Natur auf die verschiedenste Art gebildet auf[1]): magmatisch in Tiefen- und Oberflächengesteinen, pyrohydatogen oder pneumatolytisch in der pegmatitischen Schlußperiode der Magmenerstarrung, kontaktmetamorph und schließlich auch dynamometamorph in kristallinen Schiefern der verschiedensten Art. Man kann daher annehmen, daß eine statistische Untersuchung der vorhandenen Analysen die sämtlichen Haupttypen der natürlichen Granatbildungen umfassen wird.

Die polynäre Mischbarkeit dieser Granatkristallarten ließe sich vollständig im System SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-CaO darstellen. Es genügt in-

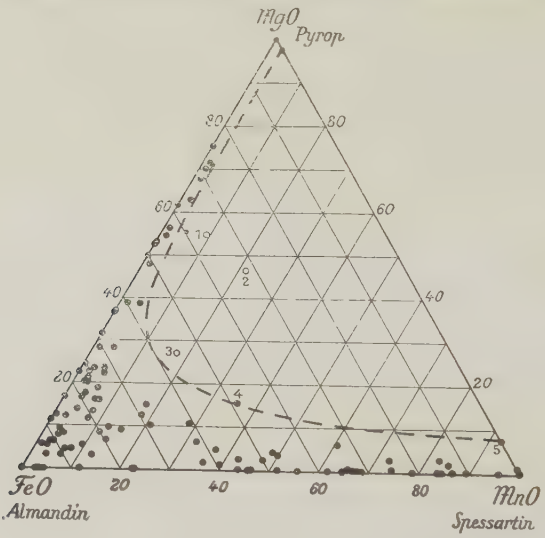


Fig. 172. Die ternären Mischkristalle des Systems Pyrop-Almandin-Spessartin (nach Boeke).

dessen auch vollständig, wenn man die polynären Mischkristalle des Granates lediglich auf das Fünfstoffsystem der genannten fünf Haupt-Granattypen bezieht, also ein System mit den Komponenten Pyrop (Py), Almardin (Alm), Grossular (Gr), Spessartin (Sp) und Andradit (Andr) zur Bestimmung der Feldergrenze benutzt. Wertvolle Vorarbeit lieferte H. E. Boeke[2]), der das Teilsystem Py-Alm-Sp statistisch festlegte und dann die Mischbarkeit von Gr-Andr mit den übrigen drei Granatarten untersuchte. Eine vollständigere Übersicht gab W. E. Ford[3]), der im wesentlichen nur ternäre Mischkristalle unter den natürlichen Granaten, und zwar unter bemerkenswerter Häufung bestimmter Kombinationen feststellte, welche durch die Größe ihrer Mischungsgebiete am leichtesten

[1]) Vgl. R. Brauns, Chem. Mineralogie 1896, 71, 246.
[2]) H. E. Boeke, Zeitschr. f. Krist. **53**, 1913, 149.
[3]) W. E. Ford, Amer. Journ. of Sc. [4] **40**, 1915, 33—49.

wirklich gebildet wurden. Die von FORD abgeleiteten Dreiecksdiagramme für die Linien gleicher Lichtbrechung und Dichte enthalten das prinzipielle Bedenken, daß bei ihnen die Dichteeigenschaften lediglich durch Gesellschaftsrechnung, also unter der Annahme des Fehlens jeglicher Volumkontraktion bei den ternären Mischungen berechnet worden sind. Wir berücksichtigen demnach nur die Komponenten CaO, MgO, FeO, MnO, Al_2O_3 und Fe_2O_3 neben SiO_2; Chromgranate sind zu wenig analysiert, um über das Verhalten des Cr_2O_3 gegenüber Tonerde und Eisenoxyd sicheres aussagen zu können, und bezüglich des Titans ist

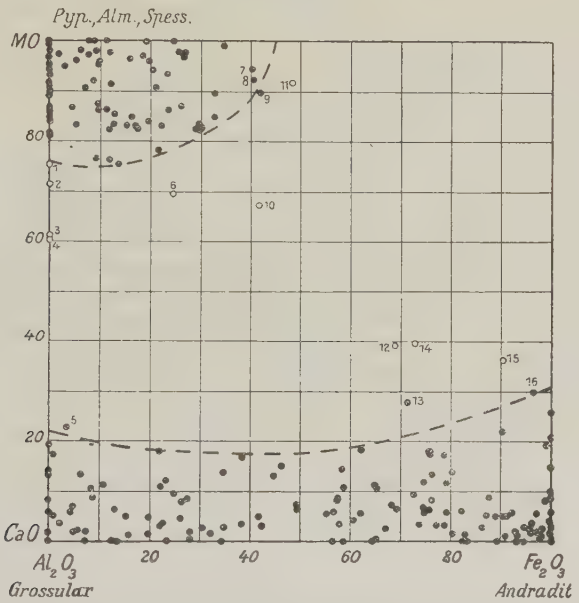


Fig. 173. Die komplexe Mischbarkeit der Kalk-freien und der Kalk-Granate (nach BOEKE).

eine getrennte Bestimmung der beiden Oxydationsstufen nur wenige Male und mit unsicherem Erfolge versucht worden.

Von besonderem Interesse ist nun, wie in dem ternären Teilsystem Py-Alm-Sp die kalkarmen Granate unter sich zur Mischkristallbildung befähigt sind (Fig. 171). Ermittelt man ferner die Beziehung der Kalkgranate einerseits, der kalkarmen MgO, FeO und Mn-Granate andererseits und ebenfalls die Mischungsfähigkeit in der Reihe Grossular-Andradit, so erhält man Aufschluß über die Teilsysteme Gr-Alm und Py + Alm + Sp (Fig. 174a, Feld III). H. E. BOEKE trug zu diesem Zweck in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszisse die Gewichtsverhältnisse $Fe_2O_3 : Al_2O_3$, auf die Summe 100 gebracht, und als Ordinate das zugehörige Gewichtsverhältnis $CaO : (MgO + FeO + MnO)$, wiederum mit der Summe 100 ein (Fig. 173, MO bedeutet darin MgO

+ FeO + MnO). Er erhielt so außer einer Übersicht über die genannten ternären Teilsysteme auch noch Aufschlüsse über die Aufnahmefähigkeit für Eisenoxyd anstelle von Tonerde in Pyrop, Almandin und Spessartin, eine Frage, welche außerhalb des oben genannten Fünfstoffsystems liegen müßte.

Aus den Figuren 172 und 173 lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Zwischen Eisentongranat (Alm) und Magnesiatongranat (Py) besteht eine lückenlose Reihe von Mischkristallen (Teilsystem Alm-Py).

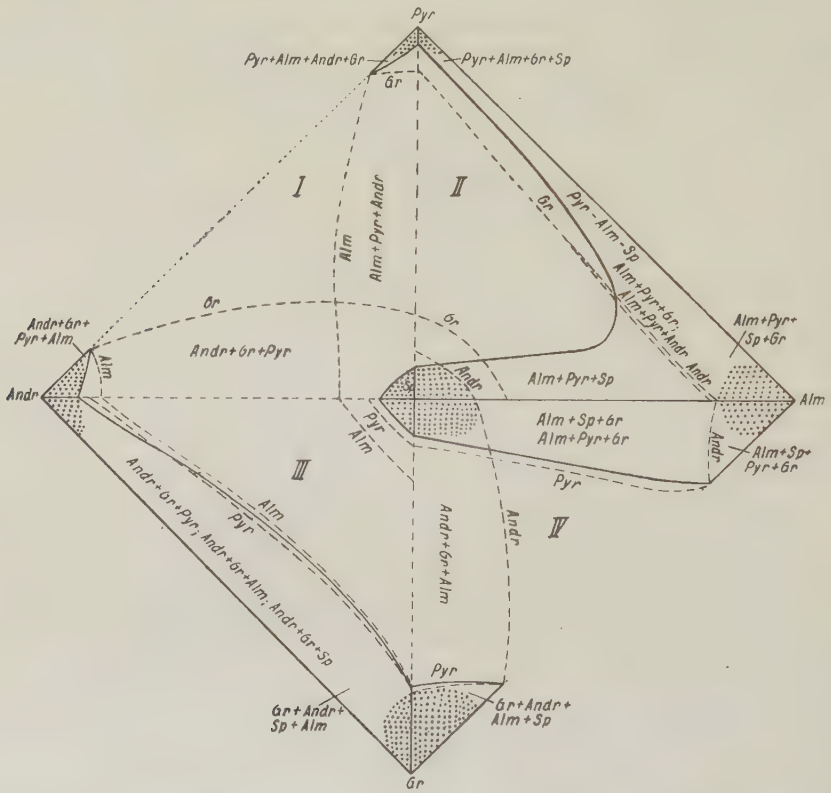


Fig. 174a. Die polynären Mischkristalle der Granatgruppe (nach FORD und EITEL).

Desgleichen eine kontinuierliche Mischungsreihe zwischen Almandin und Mangantongranat (Spessartin) (Teilsystem Alm-Sp).

Zwischen Py und Sp ist eine ausgedehnte Mischungslücke vorhanden, die sich weit in das ternäre Teilsystem Alm-Py-Sp hineinerstreckt (Feld II in Fig. 174a). Die Mischbarkeit von Py und Alm-Sp scheint größer zu sein als diejenige von Sp zu Alm-Py.

Zwischen Kalktongranat (Gross.) einerseits, Alm, Py und Sp andererseits besteht eine Mischungslücke von etwa 23 bis etwa 78% FeO-, 87% MgO- und 80% MnO-Granat, berechnet auf CaO + MO = 100.

Zwischen Grossular und Kalkeisengranat (Andr) tritt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen auf.

Die Aufnahmefähigkeit für MO nimmt nach BOEKE mit steigendem Fe-Gehalte in der Gross-Andr-Reihe wahrscheinlich erst etwas ab, dann aber deutlich zu, insbesondere für das Manganoxydul. Nach FORD ist dagegen die Mischbarkeit in den ternären Teil-

systemen Gr-Andr-Sp, Gr-Andr-Py und Gr-Andr-Alm fast die gleiche, mit einem schwach ausgeprägten Maximum.

Die von W. EITEL[1]) neuerdings entworfenen polynären Übersichtsdiagramme des Fünfstoffsystems Py-Alm-Sp-Gross-Andr zeigen nun anschaulich, daß die wahrscheinlichsten natürlichen Mischkristallbildungen der Granatmineralien tatsächlich kaum polynärer (quaternärer oder quinärer) Art sein können, sondern daß ternäre Komplexe die häufigsten Vorkommnisse sein werden. Damit stimmt völlig eine von FORD gegebene Statistik, derzufolge nur etwa 15% der von ihm untersuchten Vorkommnisse

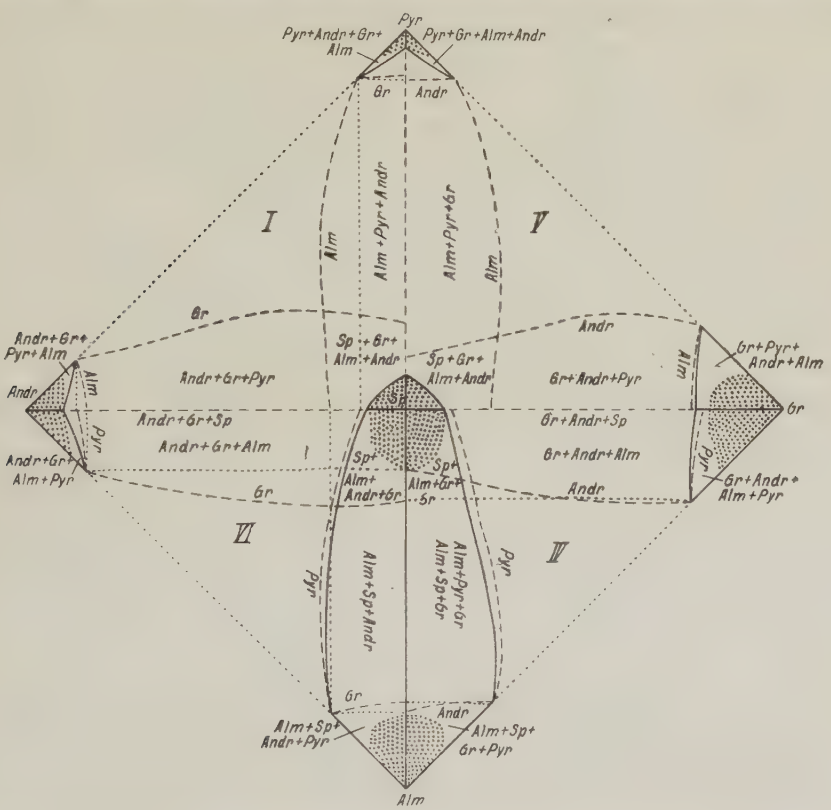


Fig. 174b. Die polynären Mischkristalle der Granatgruppe (nach FORD und EITEL).

polynäre Mischungen darstellten, ca. 60% aber ternäre Komplexe und nur wieder ca. 17% solche mit nur zwei Komponenten. Unter den ternären Gemengen sind vertreten: die Mischkristalle Gr-Andr-Alm mit 23%; Gross-Andr-Py mit 21%, Gross-Andr-Sp und Gross-Alm-Py mit je 12%; Gross-Alm-Sp mit 11%; Py-Alm-Andr mit 8%; Py-Alm-Sp mit 6%; Andr-Alm-Sp mit 5%; Andr-Py-Sp mit 2%, während die Komplexe aus Gross-Py-Sp in ternärer Mischkristallphase sehr selten sind.

Im Pyrop, Almandin und Spessartin kann Tonerde bis etwa 45%, berechnet auf $Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 100$, durch Eisenoxyd isomorph ersetzt sein[2]). Zunahme von Fe_2O_3 verringert in Py, Alm und Sp die Aufnahmefähigkeit für Gr.

[1]) W. EITEL, Zeitschr. f. Krist. **57**, 1922.

[2]) Über einen merkwürdigen Granat mit einem hohen Gehalt an Fe_2O_3, der aber sonst dem Almandin ähnelt s. H. BACKLUND, Geol. Fören. Förhdl. **40**, 1918, 120f.

Kalktongranat kann Py, Alm und Sp in gleichem Grade isomorph aufnehmen, dagegen hat Spessartin eine geringere Lösungsfähigkeit für die Substanz des Gross als Py und Alm.

Einige in der Literatur vorhandene Analysen von Granat, die nach den Angaben im Original als unzuverlässig betrachtet werden müssen, sind in Fig. 172 und 173 durch Ringe anstatt durch Punkte bezeichnet.

Diese statistisch gewonnenen Ergebnisse müßten noch durch eine experimentelle Feststellung der Gleichgewichte in der Granatgruppe bestätigt werden. Allerdings wird eine solche Untersuchung erheblichen Schwierigkeiten begegnen infolge des schon erwähnten inkongruenten Schmelzens der Granate in trockener Schmelze, während auch mit Anwendung von Flußmitteln nur selten eine sichere Granatsynthese möglich war[1]). Die einfachste Art scheint wohl die von SHEPHERD und RANKIN[2]) beiläufig angegebene Bildung des Grossulars aus Calciumorthosilikat und Aluminiumchlorid $AlCl_3$ zu sein.

Eine Beziehung der bekannten optischen Anomalien vieler Granate (Doppelbrechung und Felderteilung) zu der chemischen Zusammensetzung ist bisher nicht nachgewiesen, vielmehr kam C. KLEIN[3]) bei seinen umfassenden Untersuchungen über diesen Gegenstand zu dem Schluß, daß alle chemisch verschiedenen Arten sowohl optisch normal wie auch abnormal auftreten können, sogar bei Kristallen eines und desselben Fundortes. Die eigentlichen gesteinsbildenden Granate sind im allgemeinen isotrop. Die Brechungsindices und die spezifischen Gewichte der Granate sind wohl in erster Annäherung einfache Funktionen der chemischen Zusammensetzung innerhalb der kontinuierlichen Mischungsgebiete. Nur das Auftreten des Andradits verursacht doch hie und da Diskontinuitäten[4]).

Die Turmalingruppe

Wenn auch die Mineralien der Turmalinfamilie im allgemeinen pneumatolytische Bildungen darstellen, so ist doch hier der Ort, im Zusammenhang mit anderen typischen polynären Mischkristallen diese abzuhandeln.

Über den chemischen Charakter des Turmalins existiert eine große Fülle von Arbeiten[5]), welche das verwickelte Problem von den verschie-

[1]) Vgl. z. C. HINTZE, Handb. d. Min. II, 1897, 49.

[2]) E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **68**, 1910, 384.

[3]) C. KLEIN, N. Jahrb. f. Min. **1881**, I, 87; **1895**, II, 68.

[4]) S. ausführliche Studien bei W. E. FORD, Amer. Journ. of Sc. [4] **40**, 1915, 33—49. Die von ihm gegebenen Diagramme ermöglichen es, wie oben schon einmal kurz angedeutet, bei bekannter Dichte und Lichtbrechung die Zusammensetzung eines Granats annähernd vorauszubestimmen.

[5]) Siehe z. B. K. BECHT, Dissert. Heidelberg 1913; P. REINER, ebenda; W. T. SCHALLER, Zeitschr. f. Krist. **51**, 1912, 321; W. WERNADSKY, ebenda 1913, **53**, 273; E. A. WÜLFING und K. BECHT, Sitzgs.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. Abt. A, 1913, Abh. 20; S. L. PENFIELD und H. W. FOOTE, Zeitschr. f. Krist. **31**, 1899, 321.

densten Seiten aus zu fassen suchten. Jedenfalls gehört der Turmalin zu einem Sechsstoffsystem mit folgenden Komponenten:

H_2O; R_2O (=$Na_2O + Li_2O + K_2O$); RO (= $MgO + CaO + Fe''O + Mn''O$);
R_2O_3 (= $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Ti_2O_3$); SiO_2 und B_2O_3,

wovon die beiden letzten sich wiederum durch eine besonders einfache Beziehung zusammenfassen lassen: das Verhältnis Si:B ist in den Turmalinen immer gleich 4:1.

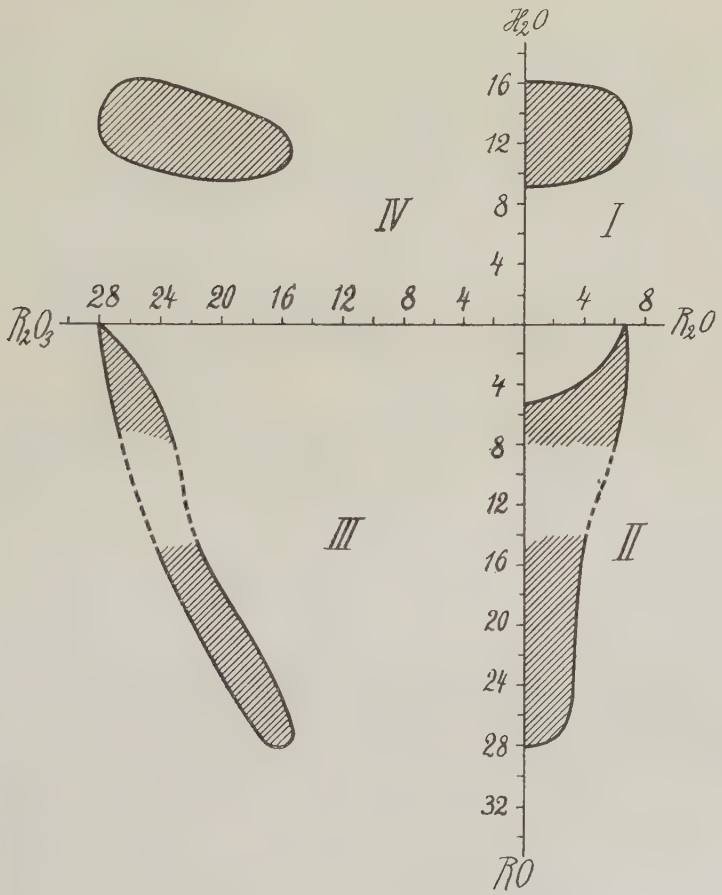


Fig. 175a. Die polynäre Mischbarkeit der Turmaline (nach Boeke).

Die Darstellung statistischer Ergebnisse in dem genannten Fünfstoffsystem unternahm H. E. Boeke[1]); er wählte die Komponenten

[1]) H. E. Boeke, N. Jahrb. f. Min. **1916**, II, 109—148. Dort auch eine ausführliche Besprechung der älteren Anschauungen über die mutmaßliche Zusammensetzung des Turmalins, sowie eine kurze Darstellung der polynär-mehrdimensionalen Mischungsräume. Die Ergebnisse der Untersuchung stimmen am besten zu der von Penfield und Foote aufgestellten Theorie.

$SiO_2 + B_2O_3$ als singuläre Komponente und erhielt auf diese Weise eine besonders einfache Darstellung der mehrdimensionalen Beziehungen, und aus der großen Zahl guter Turmalinanalysen alsdann ein übersichtliches Bild von dessen „Mischungskörper", wie dieses mehrdimensionale Gebilde in verschiedenen Projektionsebenen in Fig. 175a und b dargestellt erscheint. Merkwürdig ist bei den Projektionen in dem II. und III. Quadranten von Fig. 175a, daß hier eine ziemlich breite Mischungslücke zwischen den RO-armen und RO-reichen Turmalinen aufzutreten scheint. Es ist die Frage zu erwägen, ob diese Lücke wirklich das Vorkommen solcher Mischkristalle ausschließt, deren darstellende Punkte in sie fielen, oder ob nicht doch diese Lücke nur durch die Seltenheit solcher Turmaline bedingt wird. Wir erinnern uns an dieser Stelle der Erscheinung bei den kalihaltigen Nephelinen, welche auch eine geringere Mischbarkeit,

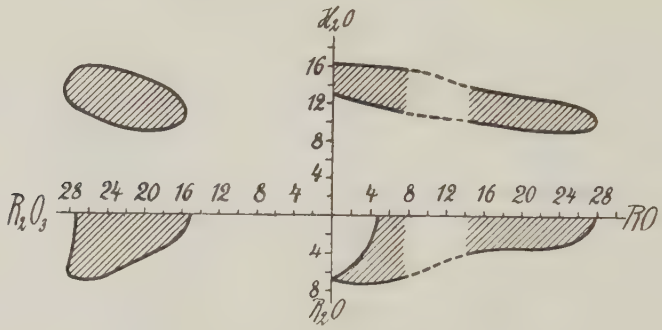


Fig. 175b. Wie Fig. 175a.

ja eine größere Mischungslücke gegen den Kaliophilit hin aufzuweisen scheinen, trotzdem in diesem Falle das Vorhandensein völliger Mischbarkeit im festen Zustande experimentell dargetan werden konnte (siehe S. 270). Wir erkennen daraus, daß wohl die Vermutung BOEKES zu Recht besteht, daß nur selten gerade solche Lösungen in der Natur vorkommen, welche in mittlerem Konzentrationsbereiche die Komponenten in geeignetem Maße gemengt enthielten. Die von E. A. WÜLFING[1]) nachgewiesene sehr innige Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung der Turmaline und ihrer optischen Eigenschaften macht auch das Auftreten einer derartigen bedeutenden Mischungslücke recht unwahrscheinlich.

Über weitere Ergebnisse der BOEKESchen Untersuchung, insbesondere ihre Beziehungen zu den Erfordernissen der Theorie von PENFIELD und FOOTE über den Chemismus der Turmaline, muß auf die Originalmitteilung verwiesen werden.

[1]) Vgl. E. A. WÜLFING, Progr. d. Landwirtsch. Akad. Hohenh. 1900.

Die Epidotgruppe

Wie die Turmaline sind die Epidote gewöhnlich auch nicht als direkte magmatische Ausscheidungen gekennzeichnet, und ihr oft bedeutender Wassergehalt weist auf eine starke Beteiligung dieses Stoffes bei ihrer Bildung hin. Auch sie seien aber hier als polynäre natürliche

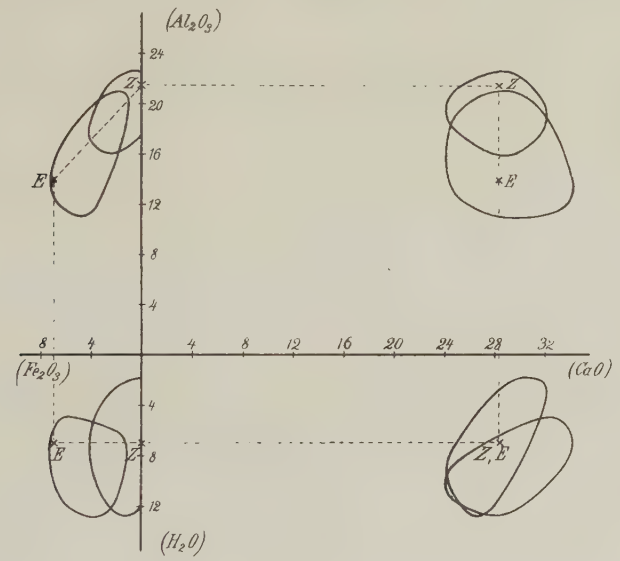


Fig. 176. Die polynäre Mischbarkeit der Zoisit-Epidot-Mineralen.

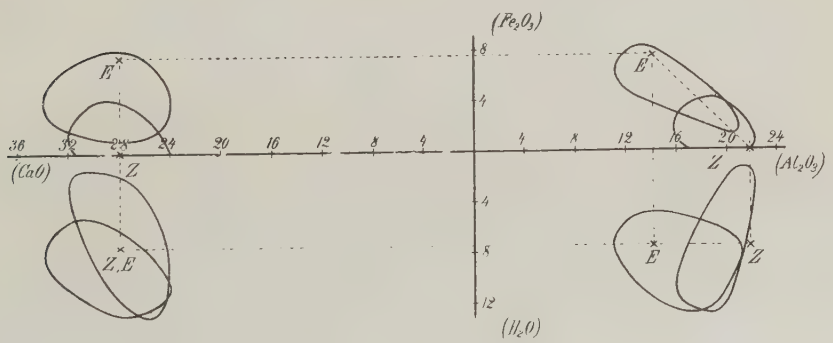


Fig. 177. Wie Fig. 176.

Mischkristalle angeführt, bei denen die von BOEKE begonnenen Betrachtungen zu wichtigen Resultaten führten[1]).

Zu der Epidotgruppe zählt man den eisenarmen rhombischen Zoisit, den eigentlichen monoklinen Epidot mit den Haupttypen Klinozoisit

[1]) W. EITEL, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **40**, 1919, 173—271. Über Orthit s. a. E. SCHMIDHUBER, Jahresber. u. Mitt. d. oberrhein. Geol. Verein. 5, 1915, 25—87.

(eisenarm) und dem eisenreicheren Pistazit, den manganoxydhaltigen Piemontit und den Cerepidot (Orthit) mit hohem Gehalt an seltenen Erden. Als Komponenten hat man für die Zoisite und Epidote zunächst zu wählen: SiO_2 (singulär, wie beim Turmalin); Al_2O_3, Fe_2O_3, $CaO + MgO + FeO + MnO$ und endlich H_2O. Es ergibt sich eine weitergehende Mischbarkeit der Eisen- und Tonerde-Moleküle mit den anderen Komponenten, als dies aus den früheren Theorien anzunehmen war. Sehr interessant ist die Tatsache, daß es Zoisite und Klinozoisite mit gleichem Gehalte an Eisen und von derselben Lage des darstellenden Punktes gibt, indem die Mischungsräume für Zoisite und Klinozoisite sich teilweise durchdringen. Eine der betreffenden Kristallarten muß geringere Stabilität haben als die andere, welche dies nun ist, das dürften physikalisch-chemische Studien an diesen wichtigen Mineralien nicht allzuschwer erklären. In Fig. 176 und 177 ist dieses Übereinandergreifen der Projektionen in verschiedenen Quadranten der Darstellung zu übersehen.

Die bisherigen Piemontitanalysen erlauben noch nicht, Schlüsse aus der Lage ihrer darstellenden Punkte auf die Mischkristallbildung zu machen. Dagegen kann in den komplizierten Mischkristallen des Orthits wieder ein gutes Beispiel für das Ausfallen eines gewissen mittleren Konzentrationsbereiches in den natürlichen Vorkommnissen beobachtet werden, welches an die entsprechenden Verhältnisse bei den Turmalinen sowie bei dem System Nephelin-Kaliophilit erinnert.

Die Melilithgruppe im Sechsstoffsystem SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-CaO-Na_2O

Eine neuere, eingehende Studie über den Chemismus der Melilithe gaben W. T. Schaller[2]) und F. W. Clarke[3]). Nach ersterem Autor sind die Melilithe Mischkristalle der Komponenten CaO-Sarcolit, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, eines hypothetischen Natronsarcolits, $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, des Gehlenits (Velardeñits), $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, und des Åkermanits, $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, endlich eines Eisensarcolits, $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$. CaO-Sarcolit und Eisensarcolit sind also „Isomere“ des Grossulars und Andradits: das Molekül des Natronsarcolits ist in dem von Morocewicz künstlich erhaltenen Lagoriolit vorhanden.

Über die Mischbarkeit der Moleküle des Åkermanits und Gehlenits wurde schon Seite 260f. berichtet. Nach den Untersuchungen von

[1]) W. Eitel, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **40**, 1919, 173—271. Über Orthit s. a. E. Schmidhuber, Jahresber. und Mitt. der oberrhein. Geol. Ver. **5**, 1915, 35—87.

[2]) W. T. Schaller, U.-S. Geol. Surv. Bull. **610**, 1916, 106—128.

[3]) F. W. Clarke, Amer. Journ. of. Sc. [4] **43**, 1917, 476.

A. F. BUDDINGTON[1]) ist zwar im System Åkermanit-Gehlenit-CaO-Sarcolit nur beschränkte ternäre Mischbarkeit vorhanden, dagegen eine vollständige, wenn an Stelle des reinen Kalksarcolits eine Mischung von 90% Kalksarcolit und 10% Natronsarcolit tritt. Zum Studium der natürlichen Melilithe (Humboldtilite) wurde noch ein System untersucht, in dem der Gehalt an Natronsarcolitmolekül konstant 10% betrug, während der Gehalt an Åkermanit, Gehlenit und Eisensarcolitmolekül variiert wurde; ferner ein System, in dem alle genannten fünf Moleküle eintraten, Natronsarcolit zu 10%, Gehlenit zu 20%, die andern in variablen Mengen. In den natürlichen Melilithen ist auch oft das

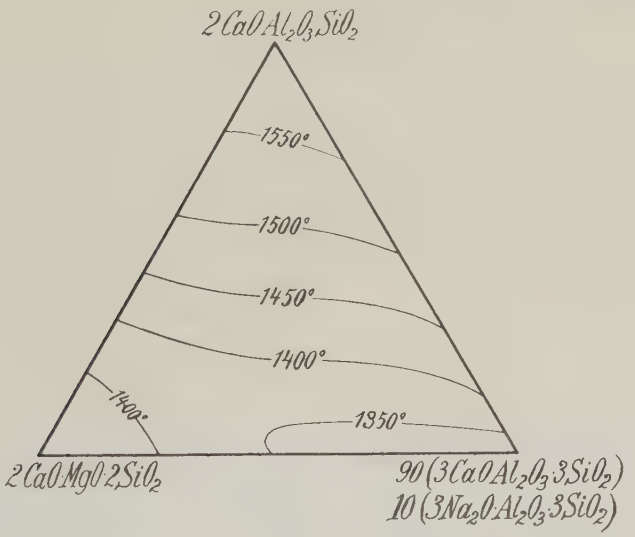


Fig. 178. Isothermen der Mischkristallbildung in der Melilithgruppe (nach BUDDINGTON).

Molekül eines Eisenoxydul-Åkermanits vertreten, den auch HOFMANN-DEGEN (S. 261) in der „Justit"-Gruppe gefunden hat.

Es sei hier aus der Fülle der Einzelbeobachtungen das Ergebnis der Schmelzuntersuchungen im System Åkermanit-Gehlenit-Sarcolit (90% CaO-, 10% Na_2O-Molekül) herausgegriffen und in Fig. 178 das Isothermendiagramm für völlige Schmelzung gegeben. Die Mischungen zerfallen oberhalb 980° in heterogene Gemenge, unterhalb dieser Temperatur bestehen homogene Mischkristalle vom Melilithhabitus. Die natürlichen Melilithe entsprechender Zusammensetzung stellen sich bemerkenswerterweise stets in der Zone niedrigster Schmelztemperaturen ein. Für die Doppelbrechungseigenschaften der künstlichen Mischkristalle ergeben sich

[1]) F. A. BUDDINGTON, Amer. Journ. of Sc. [5] **3**, 1922, 35—87. Für die zahlreichen Einzelangaben sei auf das Original und das Referat im N. Jahrb. f. Min. **1922**, II, verwiesen.

in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bestimmter Kurven gleicher Werte ε-ω; da Gehlenit und Sarcolit optisch negativ sind, Åkermanit aber optisch positiv ist, so verlaufen diese Kurven konzentrisch zum darstellenden Punkte der Åkermanit-Komponente, und es ergibt sich im Besonderen eine Mischkristallreihe, welche für eine bestimmte Wellenlänge optisch isotrop erscheint. Gehalt an FeO-Komponente erhöht die Brechungsindices und die Doppelbrechung.

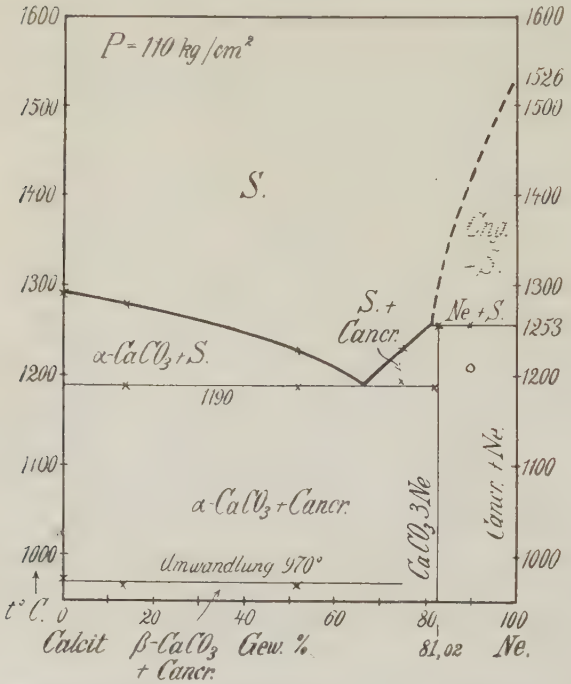


Fig. 179. Das System Nephelin-$CaCO_3$ bei 110 kg/cm² CO_2-Druck.

Die Cancrinitgruppe

Als Bestandteil mancher Alkaligesteine treten einige merkwürdige Feldspatvertreter auf, die als Cancrinite bezeichnet werden und stets etwas wasserhaltige Doppelverbindungen von Natriumalumosilikat (Nephelin-Molekül) mit Karbonaten des Natriums und Calciums darstellen. Als Grundformeln ließen sich aufstellen die folgende: $3NaAlSiO_4 \cdot CaCO_3$, gemengt mit $3NaAlSiO_4 \cdot Na_2CO_3$. Das Wasser ist nach F. ZAMBONINI[1]) in fester Lösung vorhanden. Die Entwässerung des Cancrinits durch Erhitzen verläuft stetig. Einen Cancrinit, in dem die Hälfte etwa des CO_2-Gehaltes durch einen solchen an SO_3 ersetzt ist und der also als Sulfatcancrinit gelten kann, beschrieb E. S. LARSEN[2]); interessant ist bei diesem Cancrinit die geringe Lichtbrechung:

$$\omega = 1{,}509 \text{ (bei Cancrinit } \omega = 1{,}524); \quad \varepsilon = 1{,}500$$
$$\text{(beim Cancrinit } \varepsilon = 1{,}495;$$

Doppelbrechung gering, —0,009 (gegenüber —0,029 beim Cancrinit).

[1]) F. ZAMBONINI, Atti d. Reale Accad. Sc. Napoli **14**, 1908, 48; **15** (2a) 1912, Nr. 12, 1—51; vgl. ST. THUGUTT, N. Jahrb. f. Min. **1911**, I, 25—47.

[2]) E. S. LARSEN und G. STEIGER, Amer. Journ. of Sc. [4] **42**, 1916, 332; **43**, 1917, 420.

Die Bildungsverhältnisse des Cancrinits konnten durch W. Eitel[1]) an Hand der Untersuchung des Systems Nephelin-$CaCO_3$ vorläufig geklärt werden. Es wurde diese Untersuchung zur Vermeidung der thermischen Dissoziation des Calciumkarbonates in einer CO_2-Atmosphäre, bei einem Druck von 110 kg/cm² vorgenommen, wobei sie also streng genommen in die Klasse der pneumatolytischen Systeme gerechnet werden müßte. Das Ergebnis des mittels Erhitzungskurven aufgenommenen Systems war ein einfach eutektisches Schema zwischen einer Kristallart $3NaAlSiO_4 \cdot CaCO_3$, welche kurz als Kalkcancrinit gekennzeichnet sei und Calcit in der α-Form (vgl. Abschn. F), sowie ein inkongruenter Zerfall dieses Kalkcancrinits in Nephelin und eine Schmelzlösung bei 1253° (Fig. 179). Von der α-Modifikation des $NaAlSiO_4$, Carnegieit wurde nichts wahrgenommen, trotzdem der Umwandlungspunkt des Nephelins in diesen gerade ungefähr bei der Temperatur des inkongruenten Cancrinitzerfalles gelegen ist. Bemerkenswert ist das ziemlich flache verdeckte Maximum für den Kalkcancrinit, welches auf eine weitgehende Dissoziation der Verbindung in der Schmelze auch dann deuten müßte, wenn die Schmelzkurve für $NaAlSiO_4$ es offen ließe.

Zusammensetzung in Gew.-% $NaAlSiO_4$	Zusammensetzung in Gew.-% $CaCO_3$	Art des Gleichgewichts	Temperatur
100	0	Schmelzen von α-$NaAlSiO_4$	1526°
81,02	18,98	Inkongruenter Schmelzpunkt von $3NaAlSO_4 \cdot CaCO_3$, Zerfall in $NaAlSiO_4$ und Schmelze	1253°
ca. 80	ca. 20	Schmelze im Gleichgewicht mit $NaAlSiO_4$ und $3NaAlSiO_4 \cdot CaCO_3$	1253°
ca. 66	ca. 34	Eutektikum von $CaCO_3 + 3NaAlSiO_4 \cdot CaCO_3$	1190°
0	100	Schmelzpunkt von α—$CaCO_3$	1290°
0	100	Umwandlungspunkt für $\alpha \rightleftarrows \beta$ — $CaCO_3$	970°

Die Kristallart $CaCO_3 \cdot 3NaAlSiO_4$ hat die optischen Konstanten

$\omega_{Na} = 1{,}550 \pm 0{,}003$; $\varepsilon_{Na} = 1{,}519 \pm 0{,}003$. Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0{,}031$,
Habitus kurzprismatisch optisch negativ.

Die experimentell festgestellte Erscheinung des inkongruenten Zerfalls eines Cancrinits gibt in der Tat für natürliche Zusammenvorkommnisse von Cancrinit mit Nephelin die Erklärung, in denen man zweifellos einen pyrometamorphen Zerfall des ersteren und die Neubildung des letzteren annehmen muß. Noch nicht erklärt werden frei-

[1]) W. Eitel, N. Jahrb. f. Min. **1922**, II.

lich die besonders von R. Brauns[1]) gefundenen Umwandlungen des natürlichen Cancrinits in Glas- und Feldspatsubstanz. Das System Nephelin-Calcit ist aber auch für das Verständnis des Zustandekommens der durch Assimilation von Kalkgesteinen in Alkalimagmen sich bildenden Nephelin-Cancrinitsyenite von Bedeutung (vgl. Abschn. F). Nach Untersuchungen von L. H. Borgström[2]) ist der entsprechende Kalkcancrinit (von Lemberg 1876 vom Vesuv beschrieben) mit dem Mejonit identisch[3]). Synthetische Studien darüber stehen noch aus.

Daß die Cancrinite auch sekundär gebildet sein können, wie die Beobachtungen von B. Mauritz (Mat. és természett. ertes. **30**, 1912, 673—687) zeigen, wird durch den Wassergehalt ihrer Mineralien wahrscheinlich gemacht.

Bei geringeren Drucken stellen sich sehr komplizierte, noch nicht entwirrte Gleichgewichte ein, welche nicht mehr dem einfachen binären System Nephelin-Calciumkarbonat angehören.

Die Skapolithgruppe

Auch wenn die Skapolithmineralien zu den typischen Kontaktbildungen gehören und speziell kontaktpneumatolytischen Prozessen entspringen, seien sie an dieser Stelle ihrer Analogie mit den Feldspatvertretern wegen kurz besprochen.

Man unterscheidet unter den Skapolithen solche mit vorherschendem Marialith-Molekül und solche mit Mejonit-Molekül als Charakteristikum; die gesteinsbildenden Skapolithe sind Mischkristalle beider Endtypen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß im Marialith und Mejonit Chloride, Sulfate und Carbonate in Verbindung treten mit Alkali- bezw. Kalk-Alumosilikaten. Im Marialith ist der Albitkern enthalten, im Mejonit der Kern des Anorthits. Die Doppelverbindungen, welche in den bis jetzt beobachteten Skapolithen nachgewiesen wurden, sind die folgenden (nach Borgström[4])):

$3\,NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$	Chloridmarialith; (Marialith v. p.)
$3\,NaAlSi_3O_8 \cdot Na_2SO_4$	Sulfatmarialith[5])
$3\,NaAlSi_3O_8 \cdot Na_2CO_3$	Karbonatmarialith[5])
$3\,CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$	Karbonatmejonit
$3\,CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaSO_4$	Sulfatmejonit.

[1]) Über die mannigfachen Beziehungen des Cancrinits zu Nephelin s. R. Brauns, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **35**, 1912, 138f.

[2]) L. M. Borgström, Oefver. Finsk. Vetensk. Soc. Förhdl. **57**, 1914/5, Afd. A. S. 1—3, Nr. 6.

[3]) Auch in den Skapolithen ist dieses Molekül enthalten (dies. Zeitschr. f. Krist. **54**, 1914, 238—260).

[4]) L. H. Borgström, Zeitschr. f. Krist. **54**, 1914, 238—260; Teknikern, Helsingf. 1914, Ref. N. Jahrb. Min. **1915**, II, 143f.

[5]) Will man den Wassergehalt der Skapolithe zum Ausdruck bringen, so wird man nach Sundius' Vorgang die Moleküle $NaHSO_4 \cdot 3\,Ab$ bezw. $NaHCO_3 \cdot 3\,Ab$ berücksichtigen.

Die Annahme TSCHERMAKS eines Oxydmejonits, $3\,CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$, scheint nicht der Wirklichkeit zu entsprechen. — Bemerkenswert ist die hohe Analogie der Skapolithe mit den Plagioklasen; auch sind wohl die kristallographischen Beziehungen (tetragonale Syngonie bei den ersteren, pseudotetragonal bei den Feldspaten, nach E. v. FEDOROW) engere als bisher angenommen wurde. Das Molekularvolumen des reinen Marialiths ist 331,3, dasjenige des Karbonatmejonits ihm sehr nahestehend, 338,2. Die vollständige Mischbarkeit äußert sich in der kontinuierlichen Änderung der Lichtbrechungseigenschaften mit der Zusammensetzung (HIMMELBAUER[1])).

Nach BRAUNS[2]) sind die Skapolithe des Laacher Seegebietes besonders reich an Sulfatmejonit (Silvialith). Genetisch sind die Skapolithe, wie schon erwähnt, an Kontaktwirkungen gebunden, speziell an kontaktpneumatolytische Vorgänge, sei es pyrametamorpher Art (wie am Laacher See-Vorkommen), sei es regionalmetamorpher Art (mit in den sehr ausgedehnten Skapolithisierungserscheinungen des westlichen Kiiruna-Gebietes[3]).

Ähnlich ist das Auftreten der Skapolithe in Skarngestein und kontaktmetamorphem Kalk von Finland[4]); LACROIX[5]) und SCHETELIG[6]) beobachteten sie aber auch in echten Pegmatiten.

Exakte experimentelle Untersuchungen der Bildung der Skapolithe lagen noch nicht vor; am ehesten wird wohl in Richtung der von W. EITEL eingeschlagenen Wege eine Aufklärung der Bildungsverhältnisse des Karbonatmejonits und -marialithes sich erwarten lassen.

g) Polynäre Systeme aus Silikaten und Sulfiden

Vom physikalisch-chemischem Standpunkte aus interessiert besonders das gegenseitige Verhalten gemischter Schmelzen von Silikaten und Sulfiden. Nach den namentlich bei technischen Prozessen gemachten Erfahrungen besteht zwischen den Sulfiden der Schwermetalle (Eisen, Nickel, Kobalt, Blei, Zink, Kupfer, Silber usw.) und den Silikaten eine begrenzte Mischbarkeit. In den Kupfer- und Bleihütten gewinnt man das Sulfidprodukt als „Stein" neben einer silikatischen Schlacke. Die Kenntnisse auf diesem Gebiete wurden vor allem von J. H. L. VOGT[7])

[1]) A. HIMMELBAUER, Sitzgs.-Ber. K. Akad. Wien I, **119**, 1910, 165—180; bes. a. N. SUNDIUS, Bull. Geol. Instit. Upsala **15**, 1916, 1—12; **16**, 1918, 96—106.

[2]) R. BRAUNS, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **39**, 1914, 79—125; do. **1917**, 9—44.

[3]) N. SUNDIUS, Akadem. Abhdlg. Upsala 1915, 197—224; Geol. d. Kirunagebietes, **4**, Stockh.-Upsala (1915, bes. S. 197 ff.).

[4]) A. LAITAKARI, Bull. Com. Géol. de Finl. **46**, 1916, 1—39.

[5]) A. LACROIX, Compt. rend. **169**, 1919, 261—264.

[6]) J. SCHETELIG, Norsk. geol. Tidsskr. **3**, 1915. Nr. 6.

[7]) J. H. L. VOGT, Silikatschmelzlösungen I, 1903, 96; eine neuere ausführliche Monographie über diesen Gegenstand vom gleichen Autor, s. Vidensk. Selskab. Skr.

gesammelt. Nach ihm ist die Löslichkeit des Sufides in basischen Schmelzen viel größer als in Kieselsäure-reichen, und beträgt bei etwa 1500° für ZnS und MnS in basischen Silikatschmelzen etwa 7—9%, für CaS, FeS und MgS noch weniger und für Cu_2S, PbS, AgS und NiS nur Spuren. Dagegen kommen in den magmatischen Silikatausscheidungen wie Gabbro, Norit usw. alle Verhältnisse zwischen Silikat und Sulfid vor, und das Sulfid verhält sich strukturell ganz wie die sonstigen Gemengteile eines Tiefengesteins. Es scheint daher, daß die Gegenwart der flüchtigen Bestandteile des Tiefenmagmas, insbesondere von Wasser, eine wesentliche Steigerung der Löslichkeit zwischen Sulfid und Silikatschmelze, ja gar eine vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande verursacht. Das großartigste Beispiel dieser Art ist das bekannte Vorkommen von Eisen- und Nickelsulfid am Fuße des Tiefengesteinsmassivs (aus Granit-, Quarzdiorit und Norit) von Sudbury, Ontario[2]).

Synthetische Laboratoriumsversuche auf diesem Gebiete sind noch sehr spärlich, weil das Arbeiten mit diesen Komponenten bei hoher Temperatur großen Schwierigkeiten begegnet. — Platin wird von den Sulfiden angegriffen, Porzellan aber vom Silikat, Kohle als Tiegelmaterial reduziert —, abgesehen von der großen Unbeständigkeit der Sulfide selbst. Calciummetasilikat scheint mit CaS bis 50 Mol. —% unbegrenzt mischbar zu sein, während im festen Zustande bei 1200 bis 1300° ein Zerfall des Erstarrungsproduktes stattfindet. Weiterhin gibt A. Wologskow[4]) an, daß $MnSiO_3$ + MnS und ebenfalls $BaSiO_3$ + BaS nach dem eutektischen Schema kristallisieren, während $BaSiO_3$ + FeS in zwei flüssige Schichten zerfällt, von denen das Baryumsilikat 10 Mol. —% FeS enthält.

Nach Vogt ist es besonders bemerkenswert, daß das Sulfid sich beim Roheisen- und Stahlprozess in Silikatschmelze und Metall nach dem Nernstschen Verteilungsgesetze verteilt, so daß gleiche Verhältnisse für die Konzentration an RS in Silikat und Metall bei konstanter Temperatur gelten. Niemals bemerkt man aus Sulfidschmelzen auskristallisierte Silikate, sodaß diese in den Schmelzen der Sulfide wohl völlig oder wenigstens praktisch unlöslich sein müssen. Die Silikatschlacken führen desto mehr RS, je mehr basisch sie sind (s. o.), und je höher die herrschende Temperatur der gehenden Öfen ist.

Von Wichtigkeit ist der Bericht Vogts über orientierende Versuche im System Åkermanit-CaS; CaS schmilzt nach optisch-pyrometrischer Bestimmung bei mehr als 1900° und seine Schmelze ist unbegrenzt löslich mit dem Schmelzfluß des Silikates.

I. Math.-natw. Kl. **1918**, Nr. 1, 132 S. S. a. J. H. L. Vogt, Fortschr. d. Min. **2**, 1912, 30f.

[1]) A. P. Coleman, The Nickel-Industry, with special references to the Sudbury Region, Ontario, Ottawa 1913, s. a. H. E. Boeke, Mitteil. der Naturf. Gesellsch. Halle, **3**, 1913, Nr. 4.

[3]) P. Lebedew, Zeitschr. f. anorg. Ch. **70**, 1911, 301.

[3]) A. Wologskow, Ann. d. Polytechn. Instit. St. Peterb. **15**, 1911, 421 nach einem Ref. im Journ. of. Geol. **20**, 1912, 89.

Die erstarrten Schmelzen zeigten mikroskopische isotrope Kriställchen von Oldhamit CaS und von Alabandin MnS, letztere von intensiv grüner Farbe. CaS und MnS sind in festem Zustande unbegrenzt miteinander mischbar.

Nach den Versuchen von VOGT und DIETRICHSON kristallisiert das Eutektikum Åkermanit-CaS bei 1270° und 2—3% CaS.

Besonders sind auch die tetragonalen Schlackensilikate von Interesse (s. S. 259ff.), welche kurz mit VOGT als Melilith und Gehlenit bezeichnet seien, und die für das erstere Mineral typische Pflockstruktur oft ausgezeichnet erkennen lassen, mit büschelförmigen Einlagerungen der Sulfide. Merkwürdig ist vor allem auch das Auftreten von Spinell in diesen Schlacken, und manchmal zeigt es sich, daß das Sulfid noch vor dem Spinell ausgeschieden sein muß. (Über das Verhalten des Spinells zu den Silikatschmelzen s. o. S. 257f.). VOGT unternahm es sogar, ein vorläufiges Dreistoffdiagramm (Fig. 180) für das System Silikat (Melilith)-Spinell-Sulfid (CaS) anzugeben, welches die in vielen Schlacken auftretenden Kristallisationsfolgen erklärt.

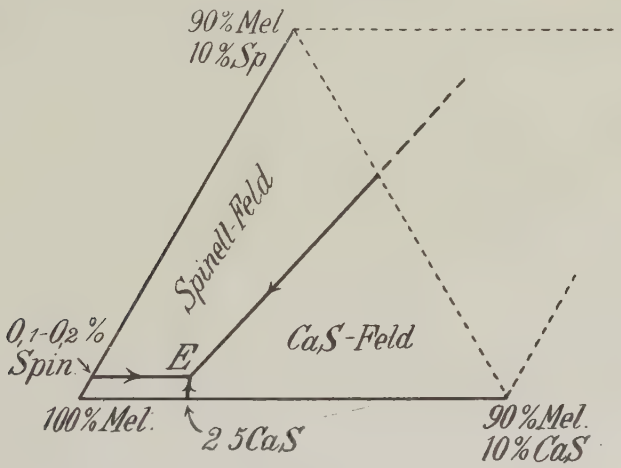


Fig. 180. System Melilith-CaS-Spinell (nach VOGT).

FeS findet sich in den Schlacken nicht wohl kristallisiert, sondern in den meist obsidianartig schwarzen Gläsern äußerst fein suspendiert, die größeren Aggregate in charakteristischer Tropfenform. Dies deutet auf eine Entmischung unzweifelhaft im flüssigen Zustande, und die ganz homogen erscheinenden schwarzen Gläser machen den Eindruck einer kolloiden, d. h. ultramikroskopisch feinen Verteilung (vgl. den kolloid-mineralogischen Abschnitt).

VOGT faßt seine sehr umfangreichen Erfahrungen an den Schlacken dahin zusammen, daß die Eutektika zwischen Sulfiden und Silikaten bei sehr geringen Konzentrationen der ersteren gelegen sind. Für die in sehr kleiner Menge am Anfang der magmatischen Erstarrung sich ausscheidenden Gemengteile, zu denen ja die Sulfide gehören, schlägt VOGT die Bezeichnung als „telechemische" Substanzen, anstelle des allgemeineren Begriffes der accessorischen vor. —

Polynäre Auffassung der Apatit-Mineralien vertritt P. RAMDOHR, Jahrb. d. Preuß. Geol. Land.-Anst. **40**, I, 1920, 284—353. Das von ihm gegebene statistische Zustandsdiagramm zwischen Chlor-, Fluor- und Hydroxyd-Apatit ergibt eine Mischungsreihe zwischen Chlor- und Hydroxydapatit und einem kritischen ternären Mischpunkt.

---

[1]) VOGT benutzt noch die ungenaue Formel $4CaO \cdot 3SiO_2$ für diese Kristallart (vgl. S. 259).

Abschnitt C

Die magmatische Mineralbildung unter dem Einfluß der flüchtigen Bestandteile

A. Die Gase des Magmas

I. Die Natur der flüchtigen Bestandteile des Magmas

Im Vorhergehenden haben wir die Gleichgewichte bei Silikatschmelzen ohne flüchtige Bestandteile, den sog. „trockenen" Schmelzen, besprochen. Es sind jedoch im Magma eine Reihe von flüchtigen Stoffen enthalten, welche die Kristallarten desselben wesentlich beeinflussen, und man kann im Hinblick auf die Erscheinungen, welche sie verursachen, sehr wohl von einer Destillationstendenz des Magmas reden, wie es z. B. P. NIGGLI[1]) getan hat.

Vor allem ist es die im vorhergehenden Abschnitt nur beiläufig besprochene Komponente H_2O, welche die magmatischen Bildungen der Natur den trockenen Schmelzen gegenüber kennzeichnet, und es werden im vorliegenden Abschnitt an vielen Stellen speziell die Systeme mit H_2O als der einen Komponente zu besprechen sein. Induktive Untersuchungen auf dem Gesamtgebiete der flüchtigen Stoffe des Magmas sind noch sehr spärlich, wir werden uns daher mit der Angabe einiger Richtlinien begnügen müssen, welche bei zukünftigen Untersuchungen dieser Art zu beachten sind. Für eine klare Problemstellung reichen die zurzeit vorliegenden Beobachtungen wohl schon aus.

Zunächst sei kurz angegeben, durch welche Erscheinungen man von den flüchtigen Stoffen des Magmas Kunde erhält, und um welche Stoffe es sich dabei handelt.

1. Unmittelbar durch den Gasgehalt der Mineralien und Gesteine und die vulkanischen Gasausströmungen, untergeordnet auch in manchen Erzlagerstätten und in Thermen[2]).

2. Mittelbar durch die pneumatolytischen Mineralbildungen[3]) in Begleitung der Tiefengesteinsmassive, sei es als direkte Mineral-

[1]) P. NIGGLI, Verhdl. Schweizer. Naturf. Ges. Neuenburg 1920.

[2]) Vgl. dazu W. WERNADSKY, Bull. de l'Acad. de sc. St. Pétersb. **1912**, 141.

[3]) Unter Pneumatolyse versteht man nach R. BUNSEN die Gesamtheit der Bildung und Umbildung von Mineralien und Gesteine durch magmatische Gase.

absätze aus den Magmengasen oder nach der Einwirkung der Gase auf das Nebengestein.

Die unter 2 genannten Vorgänge treten somit erst zutage, wenn der Prozeß längst abgelaufen und der Ort der pneumatolytischen Wirkungen uns durch die Denudation oder beim Bergbau zugänglich geworden ist.

Der Hauptunterschied der Wirkung der flüchtigen Bestandteile in der Tiefe und bei vulkanischen Ausströmungen ist der Druck; die Magmengase in der Tiefe der Erde stehen unter hohem Druck, ihre kritischen und überkritischen Erscheinungen, namentlich in bezug auf die Lösungsfähigkeit für nicht oder wenig flüchtige Stoffe, sind wesentlich; die an der Erdoberfläche ausströmenden Gase dagegen üben ihre Wirkungen unter Atmosphärendruck aus.

Zusammenstellungen über den Gasgehalt von kristallisierten und glasigen Gesteinen und über die vulkanischen Gasexhalationen sowohl auf dem Festlande wie unterseeisch, sind wiederholt gemacht worden, so bei F. v. Wolff[1]), der auch die Gleichgewichte in Gassystemen bespricht. Die Analysen selbst wurden besonders von A. Gautier[2]), R. T. Chamberlin[3]) und A. Brun[4]) ausgeführt. Für die Mitteilung vieler Daten möge auf das Werk von v. Wolff verwiesen werden.

Es hat sich herausgestellt, daß die in magmatischen Gesteinen der verschiedensten Art und in Meteoriten eingeschlossenen Gase qualitativ weitgehend übereinstimmen. Es sind hauptsächlich Wasser, CO_2, CO, CH_4, H_2, N_2 und untergeordnet auch H_2S. Oft sind in den Ergußgesteinen auch erhebliche Mengen von Salmiak und anderen Chloriden vorhanden, die bei höherer Temperatur ausgetrieben werden können. Werden rezente Laven bis zur beginnenden Verflüssigung er-

[1]) F. v. Wolff, Vulkanismus, I, 1, 1913, 72, 297.

[2]) A. Gautier, Compt. rend. **148**, 1909, 1708; **149**, 84, 245 u. a. O.

[3]) R. T. Chamberlin, Journ. of. Geol. **17**, 1909, 534. Publ. Carneg. Instit. Washington 1908, Nr. 106.

[4]) A. Brun, Recherches sur l'Exhalaison volcanique, Genf, 1911; s. a. Compt. rend. **158**, 1914, 149; Act. de la soc. helvét. des sciences nat. Genf **1915**, 11, 163: Ref. P. Niggli, N. Jahrb. f. Min. **1918**, 37ff. In einer späteren Arbeit (Arch. sc. phys. et nat. Genf, **121**, 1916, 401—418) hat Brun vor allem betont, daß die Anwesenheit von Wasserdampf in den vulkanischen Exhalationen die Ferroverbindungen der Magmengesteine ganz in solche des dreiwertigen Eisens überführen müßte. Er nimmt also an, daß ein Gleichgewicht zwischen Ferrosilikaten und Wasserdampf auftreten müsse, das zur Bildung von Eisenoxyd führe. Nun hat aber eine sorgfältige Untersuchung von J. B. Ferguson (Journ. Washing. Acad. of Sc. **9**, 1919, 539) gezeigt, daß der Schluß Bruns falsch ist, wenn er glaubt, die Ferrosilikate reagierten ebenso leicht wie das Eisenoxydul selbst mit Wasserdampf; im Gegenteil verhält sich der Wasserdampf zu den Ferrosilikaten fast indifferent (vgl. S. 322). Daß die Obsidiane durch Schmelzen von Silikaten unter hohem Wasserdampfdruck gebildet wurden, ist durch synthetische Versuche von R. Zünckel und W. Hempel (Zeitschr. f. angew. Ch. **29**, 1916, 173) erwiesen; s. a. S. 314. Ferner vgl. G. P. Pamfil, Bull. de la soc. scientif. de l'Acad. Roum. **3**, 1914, 72—81, der stets Sauerstoff und Ammoniak in nennenswerter Menge in den Gesteinen gefunden hat.

hitzt, wie es namentlich BRUN ausführte, so findet die Gasentwicklung oft explosionsartig statt, und es ist besonders HCl und freies Chlor unter den bei hoher Temperatur entweichenden Gasen[1]).

Sehr auffallend ist die Zunahme des Gasgehaltes mit dem Alter der Gesteine, was auf einen „Nachschub", oder vielleicht z. T. auf die Wirkung radioaktiver Elemente hindeutet. Der mittlere Gasgehalt auf 1 ccm des Gesteins ist nach v. WOLFF: (l. c. S. 80):

rezente Laven	0,6 ccm bei 0° und 760 mm Druck
tertiäre Laven	1,98 „ „ „ „ „ „ „
paläozoische und präkambrische Eruptivgesteine	4,47 „
archaische Gesteine	11,89 „

Die Gasentwicklung der Gesteine beim Glühen beeinträchtigt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes solcher Körper bei sehr hohen Temperaturen wesentlich (vergl. S. 47). Auch in mikroskopisch einheitlichen Mineralien sind meist Gase in fester Lösung vorhanden, die bei rund 900° entweichen und eine genaue Dichtebestimmung solcher natürlichen Körper bei hoher Temperatur vereiteln.

Die in Gesteinen und Mineralien eingeschlossenen Gase lassen sich durch Erhitzen in einem evakuierten Raume leicht quantitativ auffangen; anders bei den aus Fumarolen und Solfataren der Vulkane ausströmenden Gasen. Hier ist das Ausschließen atmosphärischer Beimengungen oft mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Es ist das besondere Verdienst von A. BRUN, sich dieser Frage mit Ausdauer bei zahlreichen Vulkanen in verschiedenen Weltteilen gewidmet zu haben. Aber erst durch die Expedition von DAY und SHEPHERD[2]) nach dem Lavasee Halemaumau[3]) auf dem Kilauea-Vulkan, Hawaii, ist es gelungen, die direkt der flüssigen Lava entströmenden Gase einwandfrei aufzufangen. Daß die Gelegenheit dazu sich nur einmal innerhalb einer Beobachtungszeit von zwei Sommern (am 28. Mai 1912) geboten hat, zeigt am besten die Beschwerlichkeit eines solchen gefährlichen Unternehmens. Spätere Versuche (1917 und 1919) gelangen so gut, daß man auch den Wassergehalt der Gase genauer zu bestimmen vermochte.

In den Exhalationen sind außer den schon oben genannten Gasen (H_2O, CO_2, CO, CH_4, H_2, N_2, HCl, Cl_2, H_2S, auch SO_2) viele Bestand-

---

[1]) Über künstliche Bimssteine, welche ähnlich entstehen, s. K. ENDELL, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 69; M. GOLDSCHLAG, ebendort S. 665f.

[2]) A. L. DAY und E. S. SHEPHERD, Bull. of the Geol. Soc. of Amer. 1913, **24**, 573. Compt. rend. Paris 1913, **157**, 958, 1027 (mit Zuschriften von A. LACROIX und A. GAUTIER).

[3]) Neuere sehr vollständige Angaben s. bei F. A. PERRET, Amer. Journ. Sc. [4] **35**, 1913, 139, 273, 337, 469, 911; **36**, 1913, 151, 475 etc.

teile, die bei der Abkühlung sublimieren (Chloride und Fluoride[1]) der Alkalien und von Ammonium, $FeCl_3$, $FeCl_2$ und sonstige Schwermetallhalogenide, Schwefel usw.), enthalten[2]). Die Behauptung von BRUN (schon früher von W. L. GREEN ausgesprochen), daß die vulkanischen Exhalationen wasserfrei seien und daß das Wasser bei der vulkanischen Wirksamkeit überhaupt keine aktive Rolle spiele, ist nach den Ausführungen von DAY und SHEPHERD über diesen Gegenstand nicht haltbar. Erstens versagen die meisten von BRUN angeführten Beweise einfachen physikalischen und chemischen Überlegungen gegenüber, zweitens aber beobachteten DAY und SHEPHERD in ihren mit der Exhalation gefüllten Röhren die Kondensation von etwa 300 ccm Wasser, als ca. 1000 L des Gases durch die Röhren gepumpt wurden. Auf die Theorien von BRUN soll hier somit nicht näher eingegangen werden, die von ihm festgestellten Tatsachen werden jedoch eine bleibende Bereicherung der vulkanologischen Forschung bilden[3]).

Die Gegenwart von Wasser in den vulkanischen Gasen ist eine notwendige Folge der Reaktionen zwischen Wasserstoff und den oxydischen Komponenten des Gasgemisches oder den Oxyden des Magmas, hauptsächlich kommen somit die folgenden Reaktionen in Betracht:

$$H_2 + CO_2 \rightleftarrows H_2O + CO$$
$$2\,H_2 + SO_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + S$$
$$2\,H_2 + SiO_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + Si\ ^4).$$

Jede der Reaktionen führt zu einem Gleichgewichte, wenn die Zeit des Verharrens unter konstanten Bedingungen der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung dazu ausreicht. Solche Gleichgewichte sind in einem folgenden Abschnitt besprochen.

Daß auch im Magma selbst Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbunden vorkommen, beweisen die wässerigen Einschlüsse in magmatischen Mineralien, insbesondere Quarz. Der Wassergehalt von Mineralien wie Glimmer und Hornblende ist nicht direkt beweisend.

Die in verschiedenen Röhren, aber bei demselben Versuche von SHEPHERD unmittelbar aus der flüssigen Lava aufgefangenen Gase

---

[1]) Über das Auffangen von Fluor-haltigen Gasen in Fumarolen s. A. GAUTIER, Compt. rend. **157**, 1913, 820.

[2]) Eine andere Zusammensetzung haben die Gase des Mauna Loa gezeigt, vor allem hohen Gehalt an SO_3 und viel H_2O; Chlor und seine Verbindungen fehlen auch hier; s. E. S. SHEPHERD, Bull. Haw. Volc.-Observ. **8**, 1920, Nr. 5.

[3]) Eine orientierende Übersicht des gegenwärtigen Standes der Frage nach dem Wasser-Gehalt des Magmas s. bei K. SAPPER, Die Natw. 1918, **6**, 469/73.

[4]) H. v. WARTENBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **79**, 82. Hierdurch erklärt sich auch die „Verdampfung" und Sublimation von SiO_2 bei ziemlich niedriger Temperatur in reduzierender Atmosphäre (z. B. in Hochöfen).

zeigten bei der Analyse die folgende Zusammensetzung: Nr. 1—4 vom Jahre 1917 von SHEPHERD, Nr. 5—7 1919 von JAGGAR aufgefangen[1]).

Gase des Lavasees Halemaumau (Kilauea), in Vol.-% bei 1200°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
CO_2	2,65	17,95	33,48	11,12	16,44	11,53	11,61
CO	1,04	0,36	1,42	3,92	0,11	0,13	0,37
H_2	4,22	1,35	1,56	1,42	0,10	0,10	0,58
N_2	23,22	37,84	12,88	—	15,03	6,20	1,29
A (selt. Gase)	n. best.	n. best.	0,45	0,51	0,21	0,16	0,04
SO_2	0,16	3,51	29,83	—	13,57	6,14	6,48
S_2	0,70	0,49	1,79	8,61	0,05	0,03	0,24
Cl_2	n. best.	n. best.	0,17	0,02	0,03	0,10	0,05
H_2O	67,99	38,48	17,97	77,50	50,88	73,89	79,31
Kohlenwasserstoffe	nicht mehr als 0,2%				3,56 SO_3,	1,70 SO_3	Spur Fl.

Die Zahlen der obigen Tabelle zeigen ein starkes Schwanken und beweisen dadurch, daß die Gasexhalationen auch an derselben Stelle und innerhalb eines kurzen Zeitintervalls sehr veränderlich sind. Jede aufsteigende Blase hat eine vom Durchschnitt oft stark abweichende Zusammensetzung. Im übrigen sind die Kilauea-Exhalationen durch das Vorwiegen von SO_2 und S charakterisiert, während Chlor und Fluor nur in sehr geringen Mengen vertreten sind. Am Vesuv dagegen spielen gerade die Chloride eine wichtige Rolle. Weiterhin fällt der hohe Gehalt an Stickstoff auf; seltene Gase, insbesondere Argon, sind in durchschnittlich etwa dreimal größerer Menge vorhanden, als notwendig wäre, wenn sie mit Stickstoff als Luft in die Lava eingedrungen seien. Nach JAGGAR ist anzunehmen, daß diese Luft durch absinkende Krusten mitgerissen wird, oder auch angesaugt wird durch die bekannten Fontänen der aufsteigenden Lava[2]).

Die entweichenden Gase rufen durch die Wärmeentwicklung bei den mit der Temperaturabnahme verknüpften oder durch Oxydation bedingten Reaktionen starke thermische Effekte hervor. Infolgedessen ist die Lavaoberfläche an Tagen starker Gasentwicklung um etwa 100° heißer als an solchen mit geringer Exhalation. Die Abkühlung der Lava wird somit durch die Gasreaktionen, insbesondere durch die oberflächliche Verbrennung erheblich verzögert. Andrerseits zeigt sich gelegentlich die Abkühlung bei der schnellen adiabatischen[3]) Expansion

[1]) Vgl. E. S. SHEPHERD, Monthly Bull. Hawaiian Volc.-Observ. **7**, 1919, Nr. 27; **9**, 1921, Nr. 5.

[2]) T. A. JAGGAR, Amer. Journ. of sc. [4] **44**, 1917, 161—220.

[3]) Adiabatisch nennt man physikalische und chemische Prozesse, die thermisch von der Umgebung isoliert sind. Die entwickelte oder absorbierte Wärme dient lediglich zur Temperaturänderung des Systems selbst. Als „System" ist hier somit der Komplex Gas + Lava gedacht.

der Gase durch die Bildung von großen Massen sehr poröser Lava (sog. Aa-Lava), deren Entstehung nur durch eine fast momentane Abkühlung von innen aus ungezwungen erklärt werden kann. Die Reaktionen infolge der Druckentlastung der Gase können sowohl endotherm wie exotherm sein.

II. Die Löslichkeit von Gasen in Schmelzen

Schon im Jahre 1851 hat BUNSEN[1]) betont, daß Wasser in einer geschmolzenen Silikatmasse nicht unerheblich löslich ist. Systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand im weiteren Sinne, die Löslichkeit von Gasen im Magma und ihre Gesetzmäßigkeiten, stehen jedoch noch aus, obgleich sie für viele petrographische Fragen wichtige Aufschlüsse versprechen. Ein Schritt in dieser Richtung wurde aber auf einem angrenzenden Gebiet von A. SIEVERTS mit mehreren Schülern[2]) gemacht, indem er die Löslichkeit von Gasen in geschmolzenen und festen Metallen untersuchte. Seine Methoden dürften z. T. auf petrographisch wichtige Stoffe übertragbar sein. SIEVERTS c. s. bestimmte die gesuchten Löslichkeiten bis zu Temperaturen von 1700°) auf gasvolumetrischem Wege, indem die absorbierte Gasmenge gemessen wurde.

Die benutzte Vorrichtung ist in Fig. 181[3]) schematisch angegeben. In einem gasundurchlässigen Porzellanrohr R befindet sich ein Magnesiaschiffchen mit dem zu untersuchenden Metall. Der schädliche Raum im Rohre R ist durch einen Porzellanstab ausgefüllt. Durch eine Glaskapillare steht R mit der Meßbürette in Verbindung. H_1, H_2 und H_3 sind Hähne, welche zu dem Gasentwicklungsapparat, der Pumpe und der Außenluft führen. V ist eine Faden-Visier-Vorrichtung zum Ablesen des Queksilbermeniskus. Die Erhitzung geschah im Platinwiderstandsofen von HERAEUS bis 1350°, darüber bis 1700° im „Silundum"-Ofen. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß Stickstoff von festem oder geschmolzenem Silber nicht merklich gelöst wird, konnte mit diesem Metall im Schiffchen bestimmt werden, wieviel Stickstoff bei jeder Temperatur und 1 Atm. Druck von R und der Kapillare aufgenommen wird. Für die übrigen Gase gelten dann Zahlen im Verhältnis der Molekulargewichte. Wird nun bei anderen Metallen und Gasen eine andere Zahl für die aufgenommene Gasmenge gefunden, so ist die Differenz als gelöste Menge zu betrachten. Zur Kontrolle kann dann noch das im Reaktionsgefäß vorhandene Gas abgepumpt und für sich gemessen werden.

---

[1]) R. BUNSEN, Pogg. Ann. 1851, **83**, 197.

[2]) Vergl. A. SIEVERTS, Zeitschr. f. Elektroch. 1910, **16**, 707; Zeitschr. f. phys. Ch. **60**, 1907, 129; **74**, 1910, 277; **77**, 1911, 591; Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 1910, 893.

[3]) A. SIEVERTS und J. HAGENACKER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1910, **68**, 116; A. SIEVERTS, E. JURICH und A. METZ, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 329; H_2 in Pd-Ag; Pd-Pt; Pd-Au; H in fester Lösung vorhanden. Interessante Zusammenhänge der Absorption mit dem elektrischen und thermischen Leitvermögen, der Zugfestigkeit und der Thermokraft.

Bei Silikatschmelzen wird es wohl unbedingt nötig sein, die Masse zu rühren, um gesättigte Lösungen zu erhalten. Bei Metallen ist die Diffusionsgeschwindigkeit im allgemeinen so groß, daß sich das immerhin schwierige Rühren erübrigt. Bei niedrigeren Temperaturen hat man Gleichgewichte von Gasen und Flüssigkeiten in geschlossenen Gefäßen dadurch erreicht, daß ein Eisenstäbchen im Innern der Masse durch einen außerhalb angebrachten Elektromagneten hin- und herbewegt wird[1]). Dieses Prinzip dürfte auch bei mineralogisch-petrographischen Unter-

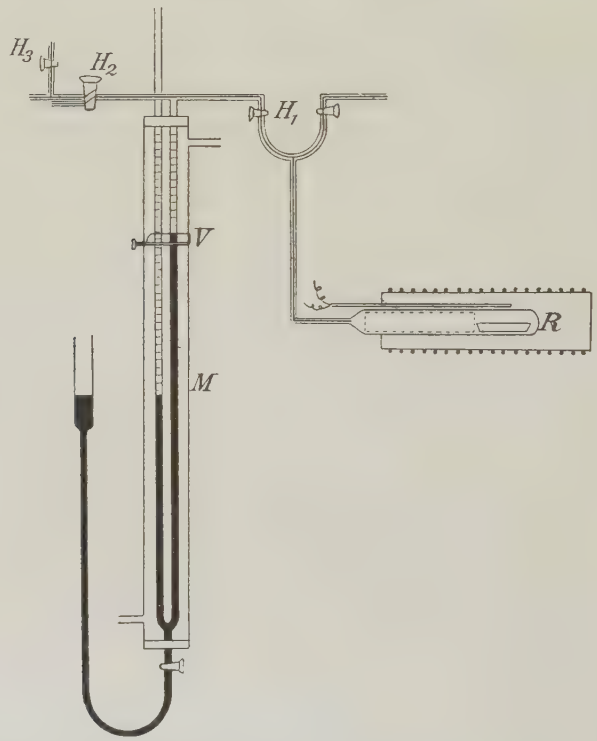


Fig. 181. Vorrichtung zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Schmelzen.

suchungen anwendbar sein, allerdings nicht oberhalb 770°, weil bei dieser Temperatur die Magnetisierbarkeit des Eisens verschwindet (s. S. 211).

Mit Rücksicht auf die zu erwartende Analogie der Gaslösungen in Silikat- und in Metallschmelzen mögen hier einige wichtige Ergebnisse der SIEVERTSschen Untersuchungen erwähnt werden.

Bei den meisten Systemen reines Metall—Gas (wie Cu-H_2[2]), Fe-H_2, Ni-H_2, Cu-SO_2) wächst die Löslichkeit mit der Temperatur fast geradlinig an, der Vorgang der Absorption

[1]) J. P. KUENEN, Diss. Leiden 1892. Vergl. KUENEN in BREDIGS Handbücher der angew. phys. Chem., Bd. IV, 1906, S. 5.

[2]) Das hohe Diffusionsvermögen des H_2 in Cu mit etwas Gehalt an Cu_2O verursacht die bekannte „Wasserstoff-Krankheit" des Kupfermetalls.

muß somit unter Wärmebindung (endotherm) verlaufen. Beim Schmelzpunkt nimmt die aufgelöste Gasmenge im allgemeinen sprungweise zu, obgleich auch die feste Phase oft recht erhebliche Mengen Gas gelöst enthalten kann. Daß dasselbe für feste Minerale gilt, hat sich besonders bei den schon genannten Versuchen zur Dichtebestimmung bei hoher Temperatur und ebenfalls bei den Untersuchungen auf dem Gebiete der Radioaktivität herausgestellt.

Von besonderem Interesse ist der Befund, daß die in flüssigen oder festen Metallen gelöste Menge (m) zweiatomiger Gase wie H_2, O_2, N_2 sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Druck (p) proportional ist. Der Druck bewegte sich zwischen wenigen Millimetern Quecksilbersäule und 1,5 Atm. Für eine gegebene Metallmenge und konstante Temperatur gilt somit die Gleichung

$$m = k \sqrt{p},$$

wo k eine Konstante bedeutet.

Diese Beziehung zwischen m und p hat auch bei Diffusionsversuchen ihre Bestätigung gefunden.

Löst man dagegen ein einatomiges Gas im Metall auf (man benutzte Lösungen von Quecksilberdampf in geschmolzenem Zinn, weil die einatomigen Gase Helium und Argon nicht merklich von den angewandten Metallen absorbiert wurden[1]), so sind m und p einander proportional. Diese auch für Gaslösungen bei gewöhnlicher Temperatur oft gültige Proportionalität zwischen Gasdruck und gelöster Gasmenge wird als Henrysches Gesetz (vgl. S. 332) bezeichnet. Das Gesetz gilt jedoch nur, wenn das gelöste und das freie Gas dieselbe Molekulargröße besitzen. Ist aber das Gas im freien Zustande zweiatomig und in der Lösung einatomig vorhanden, so läßt sich aus der im nächsten Abschnitt besprochenen Massenwirkungsbeziehung leicht ableiten, daß die gelöste Menge der Quadratwurzel des Gasdrucks proportional sein muß. Bei einatomigen Gasen ist eine Aufspaltung nicht möglich und gilt somit das Henrysche Gesetz. Die Ergebnisse von Sieverts können als Beweis dafür angesehen werden, daß das Gesetz von Henry auch für die Lösung von Gasen in geschmolzenen Metallen Gültigkeit hat und daß die Gase in der Lösung einatomig vorhanden sind. Die Wichtigkeit ähnlicher Forschungen bei Silikatschmelzen liegt auf der Hand.

Über die Absorption von H_2 in Kieselglas macht Wüstner[2]) Angaben von hohem Werte; bei 700—1000° zeigt sich die Absorption des H_2 im Quarzglas von derselben Größenordnung wie diejenige des Wasserstoffs in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Ist die Löslichkeit des Gases in der Schmelze größer, als die in der festen Masse, so findet meist eine stürmische Gasentwicklung („Spratzen") bei der Erstarrung statt. Von Silber und Sauerstoff ist die Erscheinung des Spratzens bei der Erstarrung längst bekannt. Anorganische Salze, die beim Erstarren durch Gasentwicklung spratzen, sind z. B. die von Prandtl[3]) untersuchten Vanadate. Hiermit ist die Bildung von Vulkanen und Kratern im Kleinen zu demonstrieren.

Faßt man entsprechend S. 27 Glas als eine unterkühlte Schmelze auf, so müssen in diesem Zusammenhang auch die interessanten Ver-

---

[1]) A. Sieverts und H. Oehme, Ber. d. D. chem. Ges. 1913, **46**, 1238.

[2]) Wüstner, Ann. Ph. [4] **46**, 1915, 1095—1129.

[3]) W. Prandtl, Ber. d. D. Chem. Ges. 1905, **38**, 657. Prandtl und H. Murschhauser, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1907, **56**, 173. (Siehe die Abbildungen im Orig.)

suche von C. BARUS[1]) erwähnt werden. Erhitzt man feingepulvertes Glas und Wasser in beliebigem Verhältnis unter Druck auf ca. 200°, so bildet sich eine einheitliche Lösung unter Abnahme des ursprünglichen Gesamtvolums um 20—30%. Nach dem Erkalten bildet die Lösung bei genügender Konzentration eine klare, harte und spröde Masse. Erhitzt man dieses „Wasserglas" an der Luft auf ca. 200°, so entsteht unter Aufschäumen eine bimssteinartige Masse. Das „Wasserglas" zerfällt spontan in einigen Wochen oder Monaten (vgl. ZÜNCKEL und HEMPEL, S. 307 Anm. 4).

Ähnliche Untersuchungen, die aber meist zu kristallisierten Produkten führten, wurden schon früher von LEMBERG[2]) ausgeführt und neuerdings stellte G. W. MOREY[3]) harte spröde Alkalisilikatgläser mit 8 bis ca. 25% H_2O dar. Bei höherem Wassergehalt bilden sich steife Pasten bis zähe Lösungen.

Natürliche „Wassergläser" im Sinne BARUS' dürften in den Pechsteinen (Gesteinsgläser mit höchstens 8—9% Wasser) vorliegen.

III. Gasgleichgewichte

Bei der Besprechung der Untersuchungen über die vulkanischen Exhalationen haben wir gesehen, daß die Kenntnis der Gleichgewichte in solchen Systemen von weitgehender Bedeutung wäre. Daneben sind auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in den einschlägigen Gasgemischen von Interesse: ist die Reaktionsgeschwindigkeit klein und die Ausströmungsgeschwindigkeit groß, so geben uns die Analysen der aufgefangenen Gase Auskunft über ihre Zusammensetzung in der Erdtiefe, während bei einer großen Reaktionsgeschwindigkeit auch für Gasgemische, die ihre Temperatur und ihren Druck bei der Ortsveränderung schnell wechseln, Gleichgewicht angenommen werden muß.

Das Studium von Gasgleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen bietet große experimentelle Schwierigkeiten, besonders bei höherem Druck. Der Anfang solcher Druckuntersuchungen wurde von BRINER und WROCZYNSKI gemacht (S. 321).

1. Reaktionsgeschwindigkeit

In verdünnten Systemen gehorcht die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur dem einfachen Massenwirkungsgesetz,

[1]) C. BARUS, Amer. Journ. of Sc. 1891, **41**, 110; 1898, **6**, 270; 1899, **7**, 1; 1900, **9**, 161. Phys. Zeitschr. 1899, **1**, 3; vgl. P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **83**, 1913, 410.

[2]) J. LEMBERG, Zeitschr. d. D. geol. Gesellsch. 1887, **39**, 559.

[3]) G. W. MOREY, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1914, **86**, 305.

d. h. die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge ist dem Produkt der Konzentrationen der reagierenden Moleküle proportional. Die Konzentration einer Komponente ist als die Anzahl Gramm-Moleküle der Komponente im Liter des Gemisches zu definieren. Ist die Reaktion

$$mA + nB + \cdots = m'A' + n'B + \cdots$$

und stellen C_A, C_B usw. die Konzentrationen von A, B usw. dar, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ für die Umsetzung von links nach rechts

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \, C_A^m \cdot C_B^n \cdot \cdots .$$

Für verdünnte Gasgemische kann die Konzentration dem Partialdruck jeder Komponente (P_A, P_B, — — —) proportional gesetzt werden; jede Gaskomponente reagiert, als ob sie allein im Raum vorhanden wäre.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \, P_A^m \cdot P_B^n \cdot \cdots .$$

In vielen Fällen ist die Integration der Geschwindigkeitsgleichung möglich. Dadurch wird dann der Verlauf der fortschreitenden Reaktion durch eine Formel oder eine Kurve darstellbar. Die charakteristische Gestalt dieser Kurve gibt über die Koeffizienten m, n, ... in der Reaktionsgleichung Auskunft. Ein Eingehen auf diese Beziehungen würde uns zu weit führen[1]).

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist von der Temperatur stark abhängig, bei einer Temperatursteigerung um 10° wird sie meist ungefähr verdoppelt. Die hohe Temperatur der vulkanischen Exhalationen wird wohl zur Folge haben, daß die Reaktionen ihrer Komponenten oft fast momentan verlaufen.

Beispiel für Reaktionsgeschwindigkeit (die Schwefelwasserstoffbildung).

Als Beispiel erwähnen wir einen Vorgang, der für vulkanische Prozesse wichtig ist, die Verbindung von Wasserstoff und Schwefel zu Schwefelwasserstoff H_2S. Wasserstoff und Schwefel sind in den Exhalationen der Vulkane meist vorhanden. Die Geschwindigkeit der unimolekularen Reaktion[2])

$$H_2 + S \longrightarrow H_2S$$

wurde von M. Bodenstein[3]) genau festgestellt.

Ist flüssiger Schwefel im Überschuß vorhanden, so ist die Konzentration des Schwefeldampfes bei bestimmten Temperaturen konstant, vorausgesetzt, daß die Ver-

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. 1913, 579ff; J. H. van't Hoff, Vorlesungen ü. Phys. Ch. I, 1898. 185—195ff.

[2]) Man nennt nach van't Hoff solche Reaktionen n-molekular, durch deren Verlauf die Konzentration von n Molekülarten wesentlich geändert wird. In unserem Falle wird nur die Molekülart H_2S wesentlich in ihrer Konzentration verändert, es liegt also eine unimolekulare Reaktion vor. (S. Étud. de dynam. chim., Amsterd. 1884, 18; deutsch von E. Cohen, Leipzig 1896).

[3]) M. Bodenstein, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1899, **29**, 315.

dampfung des Schwefels schnell genug erfolgt, wie es von BODENSTEIN bestätigt gefunden wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit gegeben durch die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \, C_{H_2}$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a—x),$$

wenn die Anfangskonzentration des Wasserstoffs als a, die nach einer Zeit t umgesetzte Menge (also die Konzentration des gebildeten Schwefelwasserstoffs) als x bezeichnet wird. Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a—x}$$

d. h. die im rechten Gliede dieser Gleichung angeführte Beziehung von t und x hat bei gegebener Temperatur einen konstanten Wert. So fand BODENSTEIN bei 356°:

t Minuten	x	k_1
60	0,2983	0,00271
120	0,4738	0,00248
240	0,7384	0,00268
420	0,9085	0,00311
	Mittel	0,00280

Für tiefere Temperaturen nimmt k_1 schnell ab.

Ist der Schwefel im Dampf in wechselnder Menge vorhanden, so wird die Frage nach der theoretischen Geschwindigkeitsbeziehung durch das Vorhandensein von verschiedenen Molekülarten (S_8, S_6, S_2 und bei hoher Temperatur auch S) verwickelt. Auch hier konnte die Theorie mit den experimentellen Daten durch einfache Annahmen über die Gleichgewichtseinstellung der verschiedenen Schwefelmoleküle in Einklang gebracht werden. Der gebildete Schwefelwasserstoff fängt erst bei Temperaturen oberhalb etwa 750° an mit merklicher Geschwindigkeit zu zerfallen[1]) nnd muß bei magmatischen Temperaturen als eine recht stabile Verbindung ausgesprochen werden.

Das hier besprochene Beispiel der Schwefelwasserstoffbildung kann nur als eine Anregung gelten. Die zusammenfassende Behandlung der vulkanischen Gasreaktionen und -gleichgewichte bildet eine große, noch nicht gelöste Aufgabe[2]).

2. Die Gleichgewichtskonstanten

Zugleich mit einer Reaktion

$$m\,A + n\,B + — — — \rightarrow m'\,A' + n'\,B' + — — —$$

von links nach rechts findet im allgemeinen auch die umgekehrte Reaktion, von rechts nach links, statt. Für die Geschwindigkeit dieser Reaktion gilt die Konstante k_2, und die Gleichung lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot C_{A'}^{m'} \cdot C_{B'}^{n'} \cdot — — —$$

Sobald für die beiden Reaktionen von links nach rechts und umgekehrt die Geschwindigkeiten gleich groß geworden sind, sich also in der Zeiteinheit gleiche Mengen jeder reagierenden Molekülart

[1]) G. PREUNER und W. SCHUPP, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1910, **68**, 157.

[2]) Literatur über Gasgleichgewichte s. bei H. VON WARTENBERG, Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 1915, 464, aus den Jahren 1913ff.

zersetzen und neubilden, ist Gleichgewicht eingetreten. Wir haben dann

$$k_1 C_A^m \cdot C_B^n \cdot - - - = k_2 \cdot C_{A'}^{m'} \cdot C_{B'}^{n'} \cdot - - -$$

oder

$$\frac{C_{A'}^{m'} \cdot C_{B'}^{n'} - - -}{C_A^m \cdot C_B^n - - -} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Die Konstante K heißt Gleichgewichtskonstante. Ist K sehr groß, so verläuft die Reaktion fast vollständig von links nach rechts, bei sehr kleinem K dagegen ist das Gemisch nahezu vollkommen in der links angegebenen Form im Gleichgewicht.

Beispiele: Dissoziation von Kohlendioxyd, Wasserdampf usw.

Als Beispiel erwähnen wir zunächst das Gleichgewicht

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2,$$

das eingehend von vielen Seiten untersucht worden ist.

$$K = \frac{C_{CO}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{CO_2}^2}.$$

In der folgenden Tabelle sind nach BJERRUM[1]) einige Werte für log K und für den Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd bei verschiedenen Temperaturen und Drucken angeführt. Der dissoziierte Bruchteil des Kohlendioxyds ist als α bezeichnet, 100 α bedeutet somit diesen Bruchteil in Prozenten.

Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd in %.

T abs.	t° Cels.	log K	100 α bei $^1/_{10}$ Atm.	100 α bei 1 Atm.	100 α bei 10 Atm.	100 α bei 100 Atm.
1000	727	— 22,04	$0{,}0^4531$	$0{,}0^4247$	$0{,}0^4114$	$0{,}0^5531$
1500	1227	— 12,34	0,104	0,0483	0,0224	0,0104
2000	1727	— 7,57	4,35	2,05	0,960	0,445

Kohlendioxyd zerfällt somit auch bei hoher Temperatur nur zu einem sehr geringen Bruchteil. Dasselbe gilt für die Dissoziation von Wasserdampf nach der Gleichung

$$2\,H_2O \rightleftarrows O_2 + 2\,H_2$$

$$K = \frac{C_{O_2} \cdot C_{H_2}^2}{C_{H_2O}^2}.$$

Dissoziationsgrad von Wasserdampf in %[2]).

T abs.	t° Cels.	log K	100 α bei $^1/_{10}$ Atm.	100 α bei 1 Atm.	100 α bei 10 Atm.	100 α bei 100 Atm.
1000	727	— 21,98	$0{,}0^4556$	$0{,}0^4258$	$0{,}0^4120$	$0{,}0^5556$
1500	1227	— 13,48	0,0433	0,0202	0,00935	0,00433
2000	1727	— 9,22	1,25	0,582	0,270	0,125

[1]) N. BJERRUM, Zeitschr. f. Phys. Chem. 1912, **79**, 543.

[2]) N. BJERRUM, Zeitschr. f. Phys. Chem. 1912, **79**, 525.

Dagegen hat für das vulkanologisch sehr wichtige „Wassergas"-Gleichgewicht

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$ die folgenden Werte[1])

t° Cels.	K
674	0,49
758	0,70
838	0,98
861	1,07
954	1,41
1010	1,65
1060	1,88
1125	2,11

Bei ca. 840° zerfällt mithin ein äquimolekulares Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff zur Hälfte zu Kohlenmonoxyd und Wasserdampf. Bei höheren Temperaturen nimmt die Menge der letzteren noch zu.

Kohlendioxyd- und wasserstoffhaltige vulkanische Exhalationen, d. h. der übliche Typus solcher natürlichen Gasgemische, müssen mithin bei magmatischer Temperatur vorwiegend aus Kohlenmonoxyd und Wasserdampf bestehen. Erst bei der Abkühlung, die z. T. durch die Expansion beim Ausströmen hervorgerufen wird, kann sich ein nahezu wasserfreies Gemisch bilden. Um das Verhältnis von Kohlendioxyd und Wasserstoff in den vulkanischen Gasen beurteilen zu können, sind nachfolgend einige Analysen der aus Obsidianen und sonstigen Laven erhaltenen Gase nach BRUN mitgeteilt (das Wasser wird vom Verf. nicht angegeben). Die Gehaltszahlen beziehen sich auf Volumprozente; in der letzten Zeile befindet sich die Gasmenge in ccm bei 0° und 760 mm, enthalten in 1 kg des Gesteins.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cl_2 (frei) . .	10,09	8,35	4,2	—	—	—	13,33	—	5,58	14,26
HCl . . .	65,38	3,1	52,9	Spur	6,55	41,5	24,72	58,86	1,71	58,84
SO_2 . . .	—	44,0	—	2,65	12,0	—	0,18	—	4,72	0,20
CO_2 . . .	9,1	37,0	13,6	81,08	73,79	36,5	18,16	23,50	69,09	14,0
CO . . .	4,8	4,3	7,8	9,6	Spur	11,0	14,16	9,6	11,60	4,37
H_2 . . .	6,73	1,6	15,7	3,01	7,6	4,9	13,33	5,46	6,10	4,8
N_2 . . . Rest . . .	3,80	1,6	5,8	2,40	Spur	5,5	16,10	1,3	0,3	3,4
	—	—	—	CH_4 1,21	—	—	—	CH_4 1,3	CH_4 0,85	—
Summe . . .	99,90	99,95	100,0	99,95	99,94	99,4	99,98	100,02	99,95	99,87
Gasmenge . .	786	757	467	553	374	230	450	467	—	361

1. Perlit, Le Pessy, Auvergne.
2. Obsidian, Viterbo, Italien.
3. Obsidian, Tokay, Ungarn.
4. Lava von 1879, Ätna, Sizilien.

[1]) F. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. München 1905. S. 103ff.; in Übereinstimmung damit W. REINDERS, Chem. Weekbl. 15, 1918, 180—187, der für t = 527° und 1127° angibt: K = 0,22 bezw. 2,12.

5. Lava von 1906, Vesuv.
6. Obsidian, Montana Blanca, Tenerifa.
7. Obsidian, Cerro de Potosi, Peru.
8. Obsidian, Yellowstone Park, U. S. A.
9. Lava von 1886, Kilauea, Hawaii Inseln.
10. Obsidian, Tji Manoek, Java.

Der hohe Gehalt an freiem Chlor neben Wasserstoff in den obigen Analysen ist sehr auffallend, weil das „Chlorknallgas" auch bei hoher Temperatur kein Gleichgewicht darstellt, sondern vielmehr in Chlorwasserstoff übergehen müßte. Nach der Bestimmung von L. LÖWENSTEIN[1]) ist HCl bei 1537° C nur zum Betrage von 0,274% dissoziiert und diese Zahl verkleinert sich noch bei Temperaturabnahme. Spätere thermodynamische Betrachtungen[2]) haben diese Bestimmung der Größenordnung nach bestätigt. Die Unwahrscheinlichkeit, daß sich im Obsidian ein Ungleichgewicht so reaktionsfähiger Stoffe erhalten hat, legt den Gedanken nahe, daß das Chlor in irgend einer Weise gebunden im Gestein vorhanden war.

3. Änderung des Gleichgewichts mit Temperatur und Druck

Die Größe K, und damit das Gleichgewicht, verändert sich mit der Temperatur nach einer einfachen Gleichung. Qualitativ ist diese Veränderung aus dem S. 6 erwähnten allgemeinen Gleichgewichtsprinzip ohne weiteres abzulesen: Das Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung und konstantem Volum zugunsten der wärmebindenden Reaktion.

Das quantitative Gesetz des beweglichen Gleichgewichts ist von VAN'T HOFF abgeleitet[3]):

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{-Q}{R T^2}$$

Q ist die Wärmetönung der von links nach rechts verlaufenden Reaktion in der S. 316 angeführten allgemeinen Gleichung, d. h. die entwickelte Wärme in Kalorien, wenn molekulare Mengen der reagierenden Stoffe sich bei konstant bleibendem Volum umsetzen[4]). R ist die Gaskonstante; für die oben gegebene Definition von Q beträgt diese Größe 1,985 (≈ 2). T ist die absolute Temperatur, also Celsius-Temperatur + 273°. Für ein nicht zu großes Temperaturintervall, was die Änderung von Q mit der Temperatur zu vernachlässigen gestattet, kann man die obige Gleichung in integrierter Form auch folgendermaßen schreiben:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

[1]) L. LÖWENSTEIN, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1905, **54**, 726.

[2]) K. VOGEL v. FALCKENSTEIN, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1907, **59**, 333.

[3]) Vgl. z. B. J. H. VAN'T HOFF, Vorles. I, 1901, S. 136; s. ferner F. E. C. SCHEFFER, Chem. Weekbl. **13**, 1916, 1297.

[4]) Diese Wärmetönung oder Reaktionswärme kann nach S. 72 aus den Bildungswärmen der reagierenden Stoffe berechnet werden.

Für die allgemeine Integration der Formel wird die Veränderlichkeit von Q mit der Temperatur durch eine empirische Beziehung ausgedrückt.

Setzt man

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + - - -$$

so ergibt diese Integration

$$\ln K = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \ln T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 - - - + C,$$

ein Formeltypus, der in Untersuchungen dieser Art häufig benutzt wird[1]).

Z. B. für das System $4\,CO + 2\,SO_2 \rightleftarrows S_2 + 4\,CO_2$ ist nach J. B. Ferguson (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1918, 1643) $\log K = \frac{5659}{T} - 0{,}6915 \log T + 0{,}00030\,T - 0{,}0_7 34\,T^2 - 0{,}872$.

Die Gleichgewichtskonstante K nimmt man am besten immer so, daß das rechte Glied der Reaktionsgleichung

$$m\,A + n\,B + - - - \rightleftarrows m'\,A' + n'\,B' + - - -$$

im Zähler, das linke Glied im Nenner des Quotienten (S. 317) erscheint.

Man sieht, daß bei endothermen Reaktionen, wie etwa die Dissoziation eines Gases, K mit der Temperatur zunimmt.

So ist z. B. für die oben besprochene Reaktion

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

Q bei 674° Cels. gleich — 9167 cal (vgl. Haber l. c.), also

$$\ln K_{758^\circ} - \ln K_{674^\circ} = \frac{9167}{2} \left(\frac{1}{947} - \frac{1}{1031} \right)$$

Nimmt man für K_{674° nach der obigen Tabelle 0,49 an, so berechnet sich somit K_{758° zu 0,73, während die Tabelle dafür 0,70 ergibt.

Auch die Änderung des Gleichgewichtes in einem Gasgemisch, wenn der darauf lastende Druck geändert wird, ist aus dem allgemeinen Gleichgewichtsprinzip sofort ersichtlich: Isotherme Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht in der Richtung der mit einer Abnahme der Molekülzahl verknüpften Reaktion.

In den oben angeführten Beispielen findet diese Regel ihre zahlenmäßige Bestätigung: die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

ist vom Druck unabhängig, während bei der Dissoziation von Wasserdampf und Kohlendioxyd der Prozentgehalt an undissoziertem H_2O und CO_2 deutlich bei Druckerhöhung zunimmt.

4. Chlor nebst Wasserdampf in den vulkanischen Exhalationen

Schließlich erwähnen wir noch ein Beispiel, das für vulkanische Prozesse von besonderem Interesse ist: das Gleichgewicht von Chlor und Wasserdampf einerseits, HCl und Sauerstoff andererseits.

In der Technik wird ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Sauerstoff bezw. Luft bei ca. 450° (mit Hilfe eines Katalysators) in Chlor und Wasserdampf übergeführt nach der Gleichung

$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows Cl_2 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Man vgl. weiter z. B. Nernst, Theor. Ch. 1921, 739 ff.

Etwa 70% des Salzsäuregases geht dabei in Chlor und Wasserdampf über. Dieses als Deacon-Prozeß bekannte Verfahren ist wiederholt physikalisch-chemisch untersucht worden[1]). Die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{C^2_{Cl_2} \cdot C^2_{H_2O}}{C^4_{HCl} \cdot C_{O_2}}$$

ist bei 352° = 490, bei 430° = 40,8, bei 650° = 0,42 und wird in diesem Temperaturgebiet durch eine Formel von VOGEL VON FALCKENSTEIN gut wiedergegeben[2]). Beim Versuch einer Anwendung des Deacon-Prozesses auf die Gleichgewichte in vulkanischen Gasen berechnet VON WOLFF (Vulkanismus I[1] 90, 106) aus dieser Formel K bei 727° und 1727° und schließt daraus, daß Wasserdampf mit Chlor in vulkanischen Exhalationen unverträglich ist. Dieser Schluß befremdet wohl einigermaßen, weil gerade bei Temperaturen von ca. 450°, die sicherlich für Fumarolengase in Betracht kommen, aus Salzsäure und Sauerstoff Chlor nebst Wasserdampf bereitet werden. Die Berechnungen nur für hohe Temperaturen geben somit ein einseitiges Bild des Vorgangs.

Die Sauerstoffkonzentration im Gemisch ist für die umgesetzte HCl-Menge unwesentlich: ändert sich der Sauerstoffdruck von 0,9 Atm. auf 0,05 Atm., also um das 18-fache, so erfährt die umgesetzte Salzsäuremenge nur eine Änderung von 75 auf 60% (HABER l. c.).

Weiterhin begünstigt Druckerhöhung des Gemisches die Bildung von Wasserdampf und Chlor, weil die Reaktion von links nach rechts mit einer Abnahme der Molekülzahl verknüpft ist.

5. Gasgleichgewichte bei hohem Druck.

Befindet sich ein Gasgemisch unter hohem Druck, so gilt das Massenwirkungsgesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit und das Gleichgewicht in seiner S. 315 und 317 angegebenen einfachen Form nicht mehr, weil die Anzahl der molekularen Zusammenstöße der Konzentration der reagierenden Stoffe nicht mehr proportional gesetzt werden darf. Eine thermodynamische Lösung des Problems für komprimierte Gase (und konzentrierte flüssige Gemische) ist noch nicht befriedigend gelungen.

Die Untersuchungen von F. HABER über das Gleichgewicht

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

(s. sieben Mitteilungen in der Zeitschr. für Elektroch. **20**, 1914, **21**, 1915) wurden z. T. unter beträchtlichen Drucken ausgeführt.

Experimentelle Gasuntersuchungen bei hohem Druck wurden von BRINER und WROCZYNSKI[3]) derart ausgeführt, daß die Gase im verflüssigten Zustande bei der Temperatur der flüssigen Luft gemischt und dann in geschlossenen Gefäßen bis zur gewöhnlichen Temperatur oder noch höher erwärmt wurden. Der Druck erreichte 500 bis

[1] Vergl. F. HABER, Thermodyn. techn. Gasreaktionen 1905, S. 163ff. K. VOGEL VON FALCKENSTEIN, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1907, **59**, 313; 1909, **65**, 371 u. a.

[2]) S. a. W. D. TREADWELL (Zeitschr. f. Elektroch. **23**, 1917, 177—179), zwischen 300 und 1800°:

$$\log K_p = \frac{6034}{T} - 6{,}972.$$

[3]) E. BRINER und A. WROCZYNSKI, Compt. rend. Paris 1909, **148**, 1518; **149**, 1372; 1910, **150**, 1324.

1000 Atm. In dieser Weise wurde der Eintritt der Reaktion in binären Gemischen vom Stickstoff, Wasserstoff, Stickoxyden, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd und anderen Gasen und das Verhalten der Einzelgase untersucht. Eine Anwendung auf vulkanologische Fragen gestatten diese Forschungen in ihrem jetzigen Stadium wohl noch nicht.

6. Gasgleichgewichte mit festen Stoffen

Reagieren Gase mit festen Stoffen, so lassen sich die Gleichgewichte am einfachsten übersehen, indem man für die festen, nichtflüchtigen Phasen einen hypothetischen Dampfdruck annimmt. Dieser Dampfdruck ist bei gegebener Temperatur konstant, unabhängig von der Menge der festen Phase. Sehr zahlreiche Anwendungen haben gezeigt, daß diese Annahme einwandfrei ist.

Schon bei der Besprechung der Beziehung von Diamant zu Graphit haben wir ein Beispiel derartiger Gasreaktionen kennen gelernt, wir erwähnen hier noch einen für die vulkanischen Exhalationen besonders wichtigen Fall, das Gleichgewicht zwischen Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4, Eisen, Wasserstoff und Wasser.

$$4\,H_2 + Fe_3O_4 \rightleftarrows 3\,Fe + 4\,H_2O.$$

Das Verhältnis $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = K$ muß bei gegebener Temperatur konstant sein und mit steigender Temperatur zunehmen, weil die Reaktion von links nach rechts mit Wärmeabsorption verknüpft ist. Entsprechend fand G. PREUNER[1]), der die älteren Untersuchungen von DEVILLE (1870) über dieses System ergänzte und verbesserte, für K die Werte

	900°	1025°	1150°
K =	0,69	0,78	0,86[2]).

Die Reaktion $3\,FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2 + 15400$ cal entspricht nach J. B. FERGUSON[3]) nicht der Wirklichkeit, weil die entstehende „Magnetit"-Phase schwankende Zusammensetzung mit variabler Temperatur besitzt. In den Laven existiert zudem das FeO als Ferrosilikat; es ist daher anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Wasserdampf und Ferrosilikat ganz andersartig verläuft, entgegen der Angabe von BRUN, daß eine völlige Analogie zur gewöhnlichen Reaktion mit den Oxyden bestehe. Experimentelle Untersuchungen von FERGUSON zeigten, daß der Wasserdampf so gut wie gar nicht auf die FeO-haltigen Larven einwirkt, daß also von einer Oxydation der Lavengesteine durch Wasserdampf keine Rede sein kann, entgegen den früheren Ansichten über einen solchen Vorgang. —

---

[1]) G. PREUNER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1904, **47**, 385.

[2]) Nach HILPERT und BEYER (Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 1911, 1608) sind indessen die Vorgänge bei weitem komplizierter; bei 500° enthält die Gleichgewichtskurve einen Knick. Über die Reaktion $FeO + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2O$, s. W. REINDERS, Chem. Weekbl., **15**, 1918, 180. Über die Einwirkung von Gasen mit CO, H_2 und $CO_2 + H_2$ auf Fe_2O_3 haben A. GAUTIER und P. CLAUSMANN (Compt. rend. **150**, 1910, 355) Versuche angestellt.

[3]) J. B. FERGUSON, Journ. Wash. Acad. Sc. **9**, 1919, 539—546.

7. Mineralbildung durch Sublimation

Wie die Reaktionen in homogenen Gasgemischen, so sind auch die Bildungsgesetze fester Sublimationsprodukte für die induktive Vulkanforschung von großer Bedeutung. Solche Produkte sind entweder selbst merklich flüchtig (z. B. Alkalichloride, Salmiak, Schwefel), oder ihr Dampfdruck ist äußerst gering wie beim Eisenoxyd, Kupferoxyd und den durch Sublimation gebildeten Silikaten. Im letzteren Falle sind die Stoffe erst durch Reaktion im Gase gebildet worden.

Als Beispiel wählen wir die Bildung von Quarz aus Fluorsilicium und Wasserdampf, einen Vorgang, der von E. BAUR[1]) studiert wurde. Die Gleichung lautet

$$SiO_2 + 4\,HF \rightleftarrows SiF_4 + H_2O$$

und es muß der Ausdruck

$$\frac{C_{SiF_4} \cdot C^2_{H_2O}}{C^4_{HF}}$$

(C bedeutet die molekulare Konzentration, also Mole pro Liter) bei gegebener Temperatur einen konstanten Wert K haben, wenn fester Quarz mit dem Gasgemisch im Gleichgewichte ist. BAUR bestimmte die Größe K für die Temperaturen 104° (die Werte für die einzelnen Versuche schwanken stark) und 270°.

$$K_{104^\circ} = 163 \cdot 10^{7}\ ^{2})$$
$$K_{270^\circ} = 540 \cdot 10^{5}$$

Das Gleichgewicht liegt somit auch bei den höheren Temperaturen stark nach der rechten Seite (Bildung von Siliciumfluorid und Wasser). BAUR berechnet nun weiter die Wärmetönung Q der Reaktion nach der Formel[3])

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{-Q}{RT^2}$$

und findet einen Betrag von 8365 cal. für die bei konstantem Volum entwickelte Wärme, wenn 1 Mol SiF_4 und 2 Mol H_2O aus Quarz und Flußsäure entstehen. Wenn auch diese Zahl noch unsicher ist, so muß wohl als feststehend angenommen werden, daß bei der Abkühlung des magmatischen HF, SiF_4 und H_2O enthaltenden Dampfes auf seinem Wege zur Erdoberfläche Quarz aufgelöst und nicht abgeschieden wird, wie man früher anzunehmen geneigt war.

Dagegen befördert die Druckentlastung beim Ausströmen der Gase die Bildung von Quarz und Flußsäure, weil diese Reaktion mit einer Vermehrung der Molekülzahl (drei Moleküle Kieselfluorid und Wasserdampf gehen in vier Moleküle Fluorwasserstoff über) verknüpft ist. Unter konstantem Druck würde diese Reaktion somit eine Volumvermehrung von 33,3% bedingen. —

Nach den Untersuchungen von J. B. FERGUSON (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1918, 1626—1644) zeigt es sich, daß bei Temperaturen zwischen 1000—1200° $CO + SO_2$ in $CO_2 + S_2$-Dampf übergeht. Die Bildung des sublimierten Schwefels an den vulkanischen Herden wird dadurch z. T. ohne weiteres erklärlich, sowie die oft beobachteten violett-braunen Wolken von Schwefeldampf auf dem Lavasee des Halemaumau (vgl. E. S. SHEPHERD, Bull. Haw. Volc. Observ. **7**, 1919, Nr. 7, S. 4).

---

[1]) E. BAUR, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1904, **48**, 483.

[2]) Im Orig. S. 498 steht irrtümlich $K_{104^\circ} = 163 \cdot 10^{-7}$, was schon eine erhebliche Verwirrung in der späteren Literatur, wo die Untersuchung über dieses wichtige Thema zitiert wurde, verursacht hat.

[3]) Daß diese Formel auch für heterogene Gleichgewichte (mit festen Phasen) gilt, wird von VAN'T HOFF (Vorl. I, 1901, S. 149) bewiesen.

Über des System $2\,H_2O + 3\,S \rightleftharpoons 2\,H_2S + SO_2$ sind die Gleichgewichtsuntersuchungen von G. N. Lewis und M. Randall (Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1917, 362) sowie von M. Randall und F. R. von Bichowsky (ebendort p. 368ff.) von Interesse; letztere war vom Siedepunkt des Schwefels an bis zu einer Temperatur von 1000° durchgeführt, wobei als fünfte Stoffart auch noch H_2 berücksichtigt werden mußte (der durch Dissoziation von H_2S entsteht). Die eigenartige Methodik der Untersuchung ist von besonderer Bedeutung; die Bestimmung des Partialdruckes des Wasserstoffs geschah durch Diffusion durch heißes Platin oder Palladium nach einem schon von Preuner und Schupp (Zeitschr. f. phys. Ch. **68**, 1910, 157) benutzten Prinzip.

Die Entscheidung, ob sich die Gasphase eines einheitlichen Stoffes bei der Abkühlung unter Atmosphärendruck (oder einem anderen konstanten Druck) flüssig oder fest abscheidet, läßt sich mit Hilfe des Druck-Temperaturdiagramms treffen. Liegt der Tripelpunkt P fest-flüssig-gasförmig in Fig. 182 oberhalb 1 Atm., so findet bei der Abkühlung des Gases unter Atmosphärendruck Sublimation und keine Verflüssigung statt, während eine intermediäre Flüssigkeitsbildung auftreten muß, wenn P unterhalb der Linie ab für 1 Atm. liegt. Mineralogisch wichtige Beispiele für den in Fig. 182 dargestellten Fall bieten gediegen Arsen, die Sulfide ZnS, CdS und HgS[1]) usw. Auch beim Kohlendioxyd liegt dieser Fall vor (P 5,11 Atm. und — 56,4°)[2]).

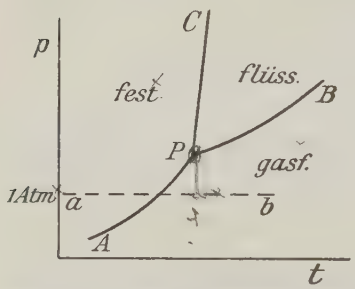


Fig. 182. Zustandsdiagramm eines bei Atmosphärendruck nicht schmelzbaren Stoffes.

Bei Zweistoffsystemen mit zwei flüchtigen Komponenten kann eine der Linie A P in Fig. 182 entsprechende gegenseitige Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdruck nur auftreten, wenn zwei feste Phasen mit dem Dampf im Gleichgewicht sind. Dem Punkt P entspricht dann der eutektische Punkt unter dem für das invariante Gleichgewicht feste Phase I + feste Phase II + Flüssigkeit + Dampf gültigen Druck. Auf die allgemeine Gestalt des p-t Diagramms bei Zweistoffsystemen werden wir erst später näher eingehen, wenn die Mineralbildung aus Schmelzen mit flüchtigen Komponenten besprochen wird[3]).

---

[1]) E. T. Allen und J. L. Crenshaw, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **79**, 125.

[2]) Z. Zeleny und R. H. Smith, Phys. Zeitschr. 1906, **7**, 667. (Schon von Faraday i. J. 1845 nahezu übereinstimmend angegeben).

[3]) Beim Salmiak liegen die Verhältnisse weit weniger einfach, insofern dieser einmal einen undissoziierten, ein anderes Mal einen dissoziierten Dampf zu bilden vermag. Die verschiedenen Dampfdruck-Kurven des NH_4Cl können zunächst in Zusammenhang gebracht werden mit einer von Scheffer (Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterd. **24**, I, 1915, 271; **24**, II, 1916, 1513) beobachteten polymorphen Umwandlung dieses Stoffes bei 184,5°. Die Dampfdrucke maßen Smith, Calvert und Lombard, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1914, 1373; **37**, 1915, 52). R. Wegscheider glaubt,

Für einige häufige Sublimationsprodukte der Vulkane aus „trockenen Fumarolen", insbesondere das als Chlornatrokalit bezeichnete Gemenge von NaCl und KCl[1]), das höchstwahrscheinlich als einheitlicher Mischkristall abgeschieden wurde und erst bei der Abkühlung zerfiel (vergl. S. 118 über das Verhalten trockener Schmelzen von NaCl und KCl), wäre auch das Studium der Bildung von Mischkristallen aus der Dampfphase von Interesse. Vom theoretischen Standpunkte wurde dieser Gegenstand schon wiederholt erörtert. Es sind hier besonders die Arbeiten von Bakhuis Roozeboom[2]), Meyerhoffer[3]), Smits[4]), Kruyt[5]), Bruni und Padoa[6]) zu erwähnen. Experimentell hat man jedoch nur selten Untersuchungen auf diesem Gebiete und dann noch meist mit organischen Substanzen ausgeführt. Die Diagramme zeigen Ähnlichkeit mit denjenigen für die Gleichgewichte von Schmelzen mit Mischkristallen. Wir werden bald Gelegenheit haben (S. 337ff.), auf die hier gültigen allgemeinen Verhältnisse unter Hinzuziehung der flüssigen Phase etwas näher einzugehen.

Vereinzelte Beobachtungen über die Sublimation von Mineralien liegen besonders bei den Sulfiden, Arseniden, Seleniden u. dergl. vor. Es möge hier auf die Versuche von Beutell[7]), aus der Sublimation von Markasit, Eisenkies, Kobaltglanz und Glaukodot im Vakuum Schlüsse auf die Konstitutionsformeln dieser Lamprite zu ziehen, hingewiesen werden. Über die Sammelkristallisation (vgl. S. 99) im Zusammenhang mit der Sublimation macht A. Beutell an Schwefel interessante Mitteilungen[8]).

---

daß wohl eine monotrope α'-Modifikation auftreten müsse, welche scheinbar stabiler sei als der eigentliche α-Salmiak, so daß dann ein ähnliches Verhältnis vorliegen müsse wie beim gelben Phosphor und der α-Hemipinmethylestersäure (s. Zeitschr. f. anorg. Ch. **103**, 1918, 207). K. Hachmeister (Zeitschr. f. anorg. Ch. **109**, 1920, 165—186) findet den Umwandlungspunkt bei 174°. Derselbe ist stark von Verunreinigungen in seiner Lage abhängig.

[1]) H. J. Johnston-Lavis und L. J. Spencer, Min. Mag. 1908, **15**, 59; s. a. A. G. Miele, Rendiconti d. Accad. Sc. Fis. e Mat. Napoli **1910**, 235; A. Lacroix, Compt. rend. **142**, 1906, 1249; dort auch Beobachtungen über ein KCl-NaCl-$MnCl_2$-Mineral ähnlicher Entstehung.

[2]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Arch. néerl. des Sc. ex. nat. 1900, **5**, 360.

[3]) W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1904, **46**, 379.

[4]) A. Smits, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1909, **67**, 464.

[5]) H. R. Kruyt, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1912, **79**, 657.

[6]) G. Bruni und M. Padoa, Atti Acc. d. Lincei Roma, 1902 I, **11**, 565.

[7]) A. Beutell, Zentralbl. f. Min. **1911**, 316, 411, 663; **1912**, 225, 271, 299. E. Arbeiter, Diss. Breslau 1913.

[8]) A. Beutell, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 144—148.

B. Die pegmatitische, pyrohydatogene und hydrothermale Phase der Magmenerstarrung[1])

I. Einleitung

Die im Magma in geringerer Menge enthaltenen Bestandteile scheiden sich z. T. schon bei hoher Temperatur, noch vor den Silikaten aus. Zu diesen Nebenbestandteilen gehören besonders Phosphorpentoxyd, das im Apatit, Titanoxyd, das im Rutil, Ilmenit und Perowskit $CaTiO_3$, Zirkonoxyd, das im Zirkon $ZrSiO_4$ zur Ausscheidung kommt. Die meisten accessorischen Bestandmassen des Magmas erscheinen jedoch nicht im Haupterstarrungsprodukt, sondern sie reichern sich im Schmelzreste an, der dadurch einen vom gewöhnlichen Magma stark abweichenden Charakter erlangt. Höchstens werden gewisse Accessorien von den wesentlichen Ausscheidungsprodukten in fester Lösung mit abgeschieden, wie etwa Baryum im Orthoklas, Vanadin im Augit oder Fluor in der Hornblende.

Die Nebenbestandmassen, die bei der Abkühlung am längsten im flüssigen Zustande verharren, besitzen oft eine merkliche Flüchtigkeit namentlich bei hoher Temperatur, wie überhaupt eine rohe Parallelität zwischen Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Stoffe besteht. Weiterhin haben schon geringe Mengen dieser Bestandteile die Eigenschaft, silikatische Schmelzflüsse merklich dünnflüssiger zu machen und dadurch die Kristallisation solcher Schmelzen zu befördern. Deshalb hat man solchen Nebengemengteilen den allgemeinen Namen Mineralisatoren[2]) des Magmas gegeben (Elie de Beaumont und H. Sainte-Claire Deville ca. 1850). Ob die Mineralisatoren bei der Vergrößerung der Kristallisationsfähigkeit der Silikatflüsse neben einer Verringerung der inneren Reibung auch noch einen „katalytischen" Einfluß ausüben, muß dahingestellt bleiben. Auch sonst hat die Chemie für diesen viel erörterten Begriff noch keine befriedigende allgemeine Deutung gefunden.

---

[1]) Es sei hier auf die ausführliche Monographie von P. Niggli über die leichtflüchtigen Bestandteile des Magmas aufmerksam gemacht, welche in allen Einzelheiten die vorliegenden Probleme behandelt. Es ist an dieser Stelle im vorliegenden Buche nur ein Überblick des Gebietes bezweckt, auf Grund dessen die Ausführungen in dem genannten Spezialwerke leicht verständlich werden können (s. Preisschr. d. Fürstl. Jablonowskischen Ges., Leipzig 1920). Über die Destillationsvorgänge im Magma als Ursachen der Differentiation s. a. beim gleichen Autor, Chem. d. Erde **1**, 1915, 101—126; Zeitschr. f. Vulkanologie **5**, 1919, 61—84.

[2]) Literaturzusammenstellung über Mineralisatoren bei P. Niggli, Geol. Rundschau 1912, **3**, 472.

Es wäre von Interesse systematisch zu untersuchen, ob die Mineralisatoren in erster Linie die Kernzahl oder vielmehr die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflussen (vergl. S. 29ff.).

J. JAKOB[1]) entwickelte eine umfassende Theorie der Mineralisatoren auf Grund der Annahme von komplexen Verbindungen im Magma, welche im Sinne der WERNERschen Koordinationslehre zu verstehen ist[2]). Er zeigt, daß nicht nur die flüchtigen Mineralisatoren mit H_2O, H_2S, HFl, CO_2 usw. eine große Rolle bei der Magmenverfestigung spielen, sondern daß auch die Komplexe der Bor-, Titan- und Phosphor-Verbindungen für den Mineralbestand der Magmengesteine große Bedeutung besitzen.

Eine genetische Klassifikation der flüchtigen Bestandteile der Magmen (und der epigenen, d. h. nachmagmatischen Bildungen, wie Grundwasser, Ozean usw.) versuchte R. A. DALY[3]).

Die obigen Angaben über die Rolle der Nebengemengteile des Magmas werden nicht nur deduktiv durch die petrographische Beobachtung, sondern auch durch die Erfahrungen der Technik und im Laboratorium bestätigt. Die technische Anwendung von Flußmitteln wie Flußspat, Borax usw. ist allbekannt, und die kristallbildende Wirkung von Schmelzen wie Chlormagnesium, Chlorcalcium, Wolframsäure usw. hat die künstliche Darstellung mancher Minerale erst ermöglicht[4]).

Welche Bestandteile des Magmas sich im Schmelzreste ansammeln und teilweise bei Druckentlastung flüchtig entweichen, zeigt sich unmittelbar bei vulkanischen Erscheinungen. Erreicht das Magma die Oberfläche nicht, so dringen die flüchtigen Bestandteile in das Nebengestein, wo sie zur Bildung typischer Kontaktminerale Anlaß geben, oder es kommt der magmatische Schmelzrest gangförmig im Gesteinsmassiv selbst größtenteils zur Kristallisation. Die Dünnflüssigkeit solcher mit Mineralisatoren beladenen Magmareste wird durch die oft erstaun-

---

[1]) J. JAKOB, Zeitschr. f. anorg. Ch. **106**, 1919, 229—267; vgl. a. P. PFEIFFER, ebendort **97**, 1916, 161—174.

[2]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie. 3. Aufl., 1913.

[3]) Econ. Geol. **12**, 1917, 487—504.

[4]) Nur 1% Wolframsäure genügt, um die Kristallisation von Quarz und Orthoklas aus der Schmelze zu ermöglichen (J. MOROZEWICZ, Tscherm. Mitt. 1899, **18**, 227). Besonders günstig für die Darstellung kristallisierter Silikate sind nach W. E. GUERTLER (Patent Kl. 12 g Nr. 182200, Chem. Zentralblatt 1907, I, 1518) die Alkaliborate (z. B. $NaBO_2$). Sie besitzen eine unbegrenzte Lösungsfähigkeit für Oxyde, Silikate, auch Karbide, Boride, Silicide, Phosphide, Nitride, Fluoride und ähnliche Körper. Durch ihre leichte Flüchtigkeit sieden sie bei 850—950° leicht ab ($LiBO_2$ in etwa 8, $NaBO_2$ in etwa 4 und KBO_2 in etwa 1 Stunde) und lassen den Platintiegel so blank und rein zurück, wie etwa abgedampftes, destilliertes Wasser. Nach diesem Verfahren wurden z. B. Olivin, Zirkon, Beryll und Spinell kristallisiert erhalten. Schon EBELMEN hatte das Bortrioxyd zu gleichen Zwecken verwendet (1851). Für die künstliche Darstellung von Oxyden und Spinellen ist nach K. A. HOFMANN und K. HÖSCHELE (Ber. d. D. chem. Ges. 1914, **47**, 238) Magnesiumchloridschmelze ein ausgezeichnetes Medium.

liche Ausdehnung der Apophysen im Nebengestein (einige km sind nicht selten) dokumentiert[1]).

Ohne Zweifel spielt Wasser und Wasserdampf als lösendes Agens bei dieser Phase der Magmenerstarrung eine Hauptrolle, so vor allem bei der Bildung der Glimmer führenden Gesteine ist zweifellos der Wasserdampfdruck maßgebend[2]). Je nach der Temperatur kann man daher von pyrohydatogener oder hydrothermaler Mineralbildung sprechen. (Bei Glühtemperaturen, also oberhalb ca. 500°, ist die erste Bezeichnung mehr am Platze). Ist die Wirkung des Wassers weniger auffällig, so benutzt man häufig den Ausdruck pegmatitische Schlußphase der Magmenerstarrung. Alle diese Vorgänge gehen jedoch kontinuierlich ineinander und auch in den Bildungsprozeß der gewöhnlichen Magmengesteine über. Einen gewissen Abschluß findet die Magmenerstarrung erst im eutektischen Punkte von Wasser mit den darin aufgelösten Stoffen, während die Gase des Magmas wie Wasserstoff und Stickstoff sich auch dann noch keineswegs verfestigt haben.

Für die Temperatur der Pegmatitbildung hat sich der Umwandlungspunkt des Quarzes bei 575° als sehr wichtig herausgestellt (vergl. S. 69f.). Der Quarz in den jungen Pegmatitadern erwies sich als unter 575° auskristallisiert, während der Quarz im Schriftgranit, einem typischen Vertreter der pegmatitischen Erstarrungsphase, als α-Quarz oberhalb 575° ausgeschieden wurden. Danach wäre 575° als eine mittlere Temperatur für die Pegmatitbildung anzusehen (vergl. S. 70)[3]).

In chemischer Hinsicht sind die flüchtigen Bestandteile des Magmas besonders durch einen Gehalt an Fluor und Bor[4]), die in den eigent-

[1]) Von erheblicher Bedeutung zur Beurteilung des Kristallisationsvorganges aus dem magmatischen System ist auch das Studium von Einschlüssen gasförmiger oder flüssiger Beschaffenheit in den gesteinsbildenden Mineralien. Viele der nachstehend allgemein behandelten Erscheinungen (kritischer Phänomene, Siedevorgänge und Destillationen) bilden sich in diesen oft winzigen Relikten einer Gas- oder Flüssigkeitsphase ab (s. dazu R. Nacken, Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 12—20; 35—43). Über die Paragenese von flüssiger und dampfförmiger Kohlensäure mit β-Quarz und ihre Entstehungsbedingungen nach Temperatur, Druck und Tiefenlage im Innern der Erdrinde s. A. Johnsen, Sitzgs.-Ber. d. Bayr. Akad. math.-phys. Kl. **1920**, 321—328. Die Naturw. 7, 1919, 665, 690.

[2]) Es mag auch als ein Mineralisator betrachtet werden, wie dies auch Beobachtungen von Th. Descoudres (Ber. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, **62**, 1911, 296) gezeigt haben. Wasserdampf wandelt bei 1400° Kieselglas besonders leicht in Cristobalit um; zudem wirkt die Anwesenheit einer geringen Menge Rostsubstanz beschleunigend auf diesen Übergang.

[3]) Für einen nahen Zusammenhang von Pegmatit mit der Gangbildung spricht das Vorkommen von Gangquarz mit Pegmatit auf ein und derselben Spalte, wofür die Grube La Aguila bei Los Condores in der Sierra de San Luis, Argentinien, ein Beispiel ist (s. G. Bodenbender, Bollet. Acad. Nac. de Cienc. de Cordoba, **16**, 1900, 606).

[4]) Über die Rolle des Bors in Alumosilikaten, sowie Beziehungen zwischen Bor und Fluor in gesteinsbildenden Mineralien s. A. Lacroix und A. de Gramont, Compt. rend. **168**, 1919, 857—861.

lichen Gesteinen meist nicht merklich vertreten sind, charakterisiert. Manche Elemente, wie Si und viele Schwermetalle, geben mit Halogenen flüchtige Verbindungen. Das Halogen bildet also gewissermaßen das Transportmittel bei der Pneumatolyse. Auch Borhalogenide sind stark flüchtig, während B_2O_3 selbst sehr feuerbeständig, mit Wasserdampf jedoch ebenfalls merklich flüchtig ist.

Weil Wasser und Wasserdampf beim Ausklingen des magmatischen Erstarrungsvorgangs ein Hauptagens darstellt, ist es von Wichtigkeit, das Verhalten des Wassers bei hohen Temperaturen genau kennen zu lernen und zwar in Hinsicht auf Dampfdruck, Viskosität, Lösungsfähigkeit in flüssigem und überkritischem („fluidem") Zustande usw.[1]).

II. Eigenschaften des Wassers bei hoher Temperatur

Der Dampfdruck des Wassers wurde bis 200° sehr genau von V. REGNAULT (1846—1852) und neuerdings von HOLBORN und HENNING[2]) gemessen. Oberhalb 200° bis zur kritischen Temperatur sind die Druckwerte zuletzt von HOLBORN und BAUMANN[3]) festgestellt. Die kritische Temperatur liegt nach diesen Forschern zwischen 374,07 und 374,62°, während man früher meist eine etwas tiefere Temperatur (ca. 365°) als die kritische annahm. Der kritische Druck ist 225 kg pro cm².

Dampfdruck des Wassers oberhalb 100° in kg/cm²

100°	150°	200°	250°	300°	350°	370°
1,0333	4,852	15,836	40,476	87,41	168,12	213,73

Die natürlichen heißen Lösungen sind im allgemeinen so verdünnt, daß die Druckwerte der Tabelle mit geringer Korrektur auf das Naturvorkommen übertragen werden können. Insbesondere gilt dies wahrscheinlich auch für die kritische Temperatur (S. 348).

Dichte und Volumen des Wassers zwischen 100 und 320°[4]).

Temp.	Dichte	Volum
100	0,9585	1,0433
150	0,9173	1,0902
200	0,8628	1,1590
220	0,837	1,195
240	0,809	1,236
260	0,779	1,283
280	0,75	1,34
300	0,70	1,42
320	0,66	1,51

[1]) Über den Wasserhaushalt der Erde s. W. SALOMON, Verh. d. Internat. Ztschr. f. Wasserversorgung, Leipzig 1913, S. 1—15.

[2]) L. HOLBORN und F. HENNING, Ann. d. Phys. 1908, **26**, 833.

[3]) L. HOLBORN und A. BAUMANN, Ann. d. Phys. 1910, **31**, 945.

[4]) LANDOLT-BÖRNSTEINsche Tabellen 4. Aufl. 1912, 44.

Weiterhin bestimmte W. WATSON[1]) die Volumina und Ausdehnungskoeffizienten des Wassers für Drucke höher als der kritische (bis 1000 und teilweise 1300 Atm.) bis zu 1000° C hinauf. Schon wenig oberhalb der kritischen Temperatur verhält sich das Wasser wie ein ideales Gas mit konstantem Ausdehnungskoeffizienten.

Die Viskosität des Wassers nimmt bei Temperaturerhöhung schnell ab, die Fluidität (= reziproker Wert der Viskosität) also zu, wie es die folgende Tabelle zeigt[2]).

Viskosität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

bei 25°	$^1/_2$ des Wertes bei 0°
„ 45°	$^1/_3$
„ 100°	$^1/_6$

Der Grund dieser Erscheinung ist wohl in dem Umstande zu suchen, daß Wasser bei tiefer Temperatur zum großen Teile aus doppelten oder mehrfachen Molekeln besteht (der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie hat den abnormen Wert 0,9 bis 1,2, vergl. S. 36) und daß bei Temperaturerhöhung Dissoziation zu einfachen Molekeln stattfindet. Bei hoher Temperatur verhält sich das Wasser nach DIETERICI[3]) wie eine „normale" Flüssigkeit, d. h. es besteht nur aus H_2O-Molekülen.

Die große Fluidität des Wassers bei hohen Temperaturen und die damit zusammenhängende starke Diffusionsfähigkeit ist für die Zirkulation heißer, oft erzbringender Lösungen in der Lithosphäre von Wichtigkeit. Die grobe Kristallisation der Pegmatite wird wohl z. T. durch dieselbe Ursache bedingt. Im übrigen kann man sie auf Rechnung der angehäuften Mineralisatoren stellen (vgl. auch S. 353). — Die Viskosität des Wassers hängt mit dem Druck in komplizierter Weise zusammen; oberhalb 40° nimmt sie mit dem Druck wie bei anderen Flüssigkeiten zu, unterhalb 40° aber zunächst ab, erreicht dann ein Minimum mit wachsendem Druck und steigt dann an[4]).

Zugleich mit der Dissoziation der Doppelmoleküle des Wassers nimmt auch die elektrolytische Wasserdissoziation (zu Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$) mit steigender Temperatur stark zu, was wiederum die Stärke des Wassers als Säure und Basis bedingt. Während die Kieselsäure bei 18° eine etwa 100 mal stärkere Säure als das Wasser ist, verschiebt sich das Verhältnis bei Temperaturerhöhung sehr zugunsten des Wassers.

---

[1]) W. WATSON, Ber. Sächs. Ges. der Wissensch. Math. Phil. Cl. 1911, **63**, 264.

[2]) Nach T. E. THORPE und J. W. RODGER, Phil. Trans. 1894, **185 A**, 397; 1897, **189 A**, 71.

[3]) C. DIETERICI, Ann. d. Phys. 1904, **15**, 860.

[4]) Vgl. G. TAMMANN, Aggregatzustände, Leipzig 1922, S. 246. — L. HAUSER, Diss. Tübingen 1900; Anm. d. Phys. **5**, 1901, 597.

Aus Messungen bis 50° extrapolierte ARRHENIUS[1]), daß Wasser und Kieselsäure bei 300° gleich starke Säuren sind und daß die Stärke des Wassers bei 1000° etwa das Achtzigfache derjenigen der Kieselsäure beträgt. Die Kieselsäure wird daher bei hoher Temperatur vom Wasser aus ihren Verbindungen freigemacht.

Die Eigenschaften des Wassers als Lösungsmittel insbesondere für Karbonate werden durch die gleichzeitige Auflösung von Kohlensäure CO_2 stark geändert. Es ist daher von Interesse die Löslichkeit von CO_2 im Wasser bei verschiedenen Drucken und Temperaturen zu kennen.

Löslichkeit von CO_2 im Wasser (S. v. WROBLEWSKI[2]) und O. HÄHNEL[3]).

P Druck in Atm.	Sättigungskoeffizient S			S_{15}/P	Konzentrationen in Gew.-% CO_2		
	bei 0°	bei 12,43°	bei 15°		bei 0°	bei 12,43°	bei 15°
1	1,80	1,09	1,00	1,000	0,35	0,21	0,20
5	8,71	5,15	4,59	0,920	1,71	1,01	0,90
10	15,89	9,65	8,39	0,839	3,12	1,90	1,65
15	21,82	13,63	11,85	0,790	4,28	2,68	2,33
20	26,53	17,11	15,21	0,761	5,21	3,36	2,99
25	30,46	20,34	17,64	0,756	5,98	3,99	3,47
30	33,65	23,25	20,31	0,677	6,61	4,57	3,99
35	36,73	—	22,52	0,643	7,21	—	4,42
40	—	—	24,44	0,611	—	—	4,79
50	—	—	27,06	0,541	—	—	5,31

Der Sättigungskoeffizient wird folgendermaßen definiert. Der dem Drucke von P Atm. entsprechende Sättigungskoeffizient ist die in ccm bei 0° und einer Atm. gemessene Gasmenge, welche zur Sättigung eines ccm Flüssigkeit unter dem Druck P notwendig ist. Die Löslichkeitskurve verläuft bis zum Verflüssigungsdrucke des Kohlendioxyds stetig und besitzt kein Maximum.

Löslichkeit von CO_2 in Wasser zwischen 0 und 60° bei einer Atm. (CH. BOHR[4]).

Temp.	Sättigungskoeff.	Temp.	Sättigungskoeff.
0°	1,713	35°	0,592
5	1,424	40	0,530
10	1,194	45	0,479
15	1,019	50	0,436
20	0,878	55	0,394
25	0,759	60	0,359
30	0,665		

[1]) S. ARRHENIUS, Geol. För. Förh. Stockholm, 1900, **22**, 415.
[2]) S. v. WROBLEWSKI, Wied. Ann. 1883, **18**, 290.
[3]) O. HÄHNEL, Centr.-Bl. f. Min. **1920**, 25—32.
[4]) CH. BOHR, Wied. Ann. 1899, **68**, 502.

Ferner bestimmte W. SANDER[1]) die Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei gleichzeitiger Erhöhung von Druck (bis 170 Atm.) und Temperatur (bis 100°).

Es zeigte sich, daß die Löslichkeit von etwa 60° an dem HENRYschen Gesetze (Proportionalität zwischen Gasdruck und gelöster Menge) auch für hohen Druck gehorcht, während bei tieferen Temperaturen die Löslichkeit weniger stark zunimmt als dem Druck entspricht (vergl. die Tabelle nach v. WROBLEWSKI und HÄHNEL).

Von 1 ccm der Lösung absorbierte CO_2-Menge in ccm reduziert auf 1 kg/qcm bei der Versuchstemperatur:

Druck in kg/qcm	Temperatur			
	20°	35°	60°	100°
25	17,8	—	—	—
30	19,8	12,7	—	—
50	28,1	21,8	13,0	—
70	—	27,4	17,1	8,3
90	—	—	21,9	11,7
110	—	—	28,9	15,6
130	—	—	—	17,4
150	—	—	—	19,0
170	—	—	—	22,8

Die Tabelle zeigt deutlich die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur für übereinstimmende Druckwerte.

Die sonstigen wässerigen Lösungen bei hoher Temperatur sind weiter unten behandelt (S. 380ff.).

III. Allgemeines über die Mineralbildung in Systemen mit flüchtigen Komponenten

In früheren Abschnitten haben wir gesehen, daß der Druck in Systemen ohne flüchtige Komponenten, sog. „trocknen" Systemen, nur einen geringen Einfluß auf die Gleichgewichte ausübt. Verhältnismäßig hohe, allerdings für magmatische Prozesse durchaus in Frage kommende Drucke sind nötig, um Schmelzpunkte, Umwandlungspunkte, Eutektika usw. merklich zu verschieben. Sobald eine oder mehrere flüchtige Komponenten im System vorhanden sind, wird der Druck jedoch ein Gleichgewichtsfaktor von großer Wichtigkeit. Die hierbei auftretenden Verhältnisse bilden die Grundlage für quantitative Synthesen mit flüchtigen Komponenten, die wiederum notwendig sind, um die Entstehung der Pegmatite, der Erzgänge und der sonstigen Bildungen ähnlicher Herkunft besser kennen zu lernen, als es bisher rein deduktiv möglich war.

Das Druck-Temperaturschema bei Einstoffsystemen wurde schon wiederholt (S. 25, 53 u. 324) erwähnt. Für die in Frage kommenden Erscheinungen sind besonders die Dampfdruckkurven der festen Phasen

[1]) W. SANDER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1911, 78, 513.

und der Flüssigkeit von Interesse. Die letztere Kurve endet im kritischen Punkt, in welchem die Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Phase kontinuierlich ineinander übergehen.

1. Zweistoffsysteme mit einer flüchtigen Komponente. Die ptx-Raumfigur

Für Zweistoffsysteme benutzten wir früher die Temperatur-Konzentrationsdiagramme. Wir werden jetzt den Druck als dritte Variable hinzunehmen und somit die Gleichgewichte durch ein Raumgebilde darstellen, wie es für Gleichgewichte mit festen Phasen zuerst von

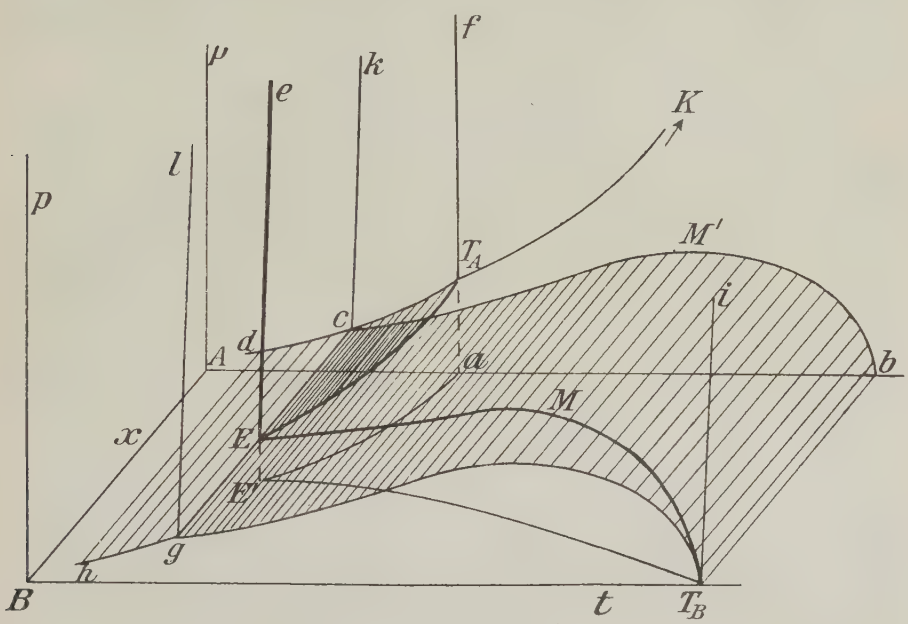


Fig. 183. p-t-x-Diagramm eines eutektischen Zweistoffsystems.

Bakhuis Roozeboom[1]) entworfen wurde. Zunächst betrachten wir den Fall, daß die Komponente A (z. B. Wasser) flüchtig ist, die andere als praktisch unflüchtig gelten kann (z. B. viele Salze und die Silikate). Wir nehmen an, daß ein einfaches eutektisches Kristallisationsschema, ohne Mischkristallbildung, vorliegt und lassen die kritischen Erscheinungen einstweilen noch außer Betracht. In Fig. 183 ist die Druckachse vertikal angenommen, während die Temperatur- und Konzentrations-Achsen horizontal liegen. T_A ist der Tripelpunkt der Komponente A; im Tripelpunkt T_B der Komponente B ist der Dampfdruck noch unmerklich klein. Die tx-Beziehung der Ausscheidungslinien und das Eutek-

[1]) Vergl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Heterog. Gleichgew. II[1], Braunschweig 1904.

tikum unter dem Druck der Dampfphase sind in $aE'T_B$ angegeben. Erhebt man über aE' und $E'T_B$ Lote mit einer dem zugehörigen Dampfdruck entsprechenden Länge, so bekommt man die Raumkurven T_AE für das Gleichgewicht festes A + binäre Schmelze + Dampf A und T_BME für das Gleichgewicht festes B + binäre Schmelze + Dampf A. Diese Kurven können somit als Dreiphasenlinien bezeichnet werden. Wenn man die Punkte der zusammengehörigen Phasen jedesmal durch Konjugationslinien verbindet, so beziehen sich die letzteren jedesmal auf einen bestimmten Wert für Temperatur und Druck. Diese Konjugationslinien sind somit der x-Achse parallel und ihre Gesamtheit bildet zwei Zylinderoberflächen mit den Erzeugenden parallel der x-Achse. Diese Zylinderflächen ergeben gleichzeitig die Projektion der Kurven T_AE und ET_B auf der pt-Ebene, d. h. die Abhängigkeit des Dampfdrucks der binären gesättigten Lösungen von der Temperatur.

Der Punkt E ist ein Quadrupelpunkt. Er gibt die Zusammensetzung der Schmelze, den Druck und die Temperatur für das Gleichgewicht festes A + festes B + binäre Schmelze + Dampf A.

Die Raumkurve EMT_B besitzt im allgemeinen ein Maximum (M), weil der Dampfdruck der flüchtigen Komponente in der gesättigten Lösung von E aus mit der Temperatur zunimmt. Eine Zunahme der Löslichkeit von B mit der Temperatur, — die für sich eine Abnahme des Dampfdrucks hervorrufen würde —, kompensiert den erstgenannten Faktor im allgemeinen nicht. Beim Schmelzpunkt von B sinkt schließlich der Dampfdruck auf Null.

Bei tieferen Temperaturen als derjenigen von E ist das Dreiphasengleichgewicht festes A + festes B + Dampf A möglich, was wiederum eine Zylinderoberfläche (degh) bedingt. Schließlich wird das vierte „monovariante" Gleichgewicht (vergl. S. 6) für festes A + festes B + Schmelze durch eine durch Ee gehende Zylinderfläche (kegl) dargestellt.

Über den Raumkurven ET_A und ET_B erheben sich Raumflächen für divariante Gleichgewichte und zwar resp. für Schmelze + festes A und Schmelze + festes B.

Wenn die Dampfphase entsprechend der ursprünglichen Annahme nur die Komponente A enthält, beeinflußt die Gegenwart des festen B oder der an A gesättigten Lösung den Dampfdruck des festen A nicht. Es folgt daraus, daß die Kurve T_Acd in c stetig verläuft und mit der Dampfdruckkurve der reinen festen Komponente A zusammenfällt. Im übrigen kommen die Gleichgewichte mit der festen Form der flüchtigen Komponente (etwa Wasser, Kohlendioxyd, Kohlenwasserstoffe, Halogenwasserstoffsäuren, Halogenide von Silicium, von Bor und metallischen Elementen) für den Schlußakt der magmatischen Erstarrung viel weniger in Betracht als die Gleichgewichte mit der festen nicht flüch-

tigen Komponente. Wir werden daher hauptsächlich die Zylinderfläche durch EMT_B ins Auge fassen müssen.

Unterhalb der Zylinderfläche EMT_B liegen Punkte, die das Gleichgewicht von festem B mit ungesättigtem Dampf darstellen. Die Punkte oberhalb der Zylinderfläche beziehen sich auf ungesättigte oder an B gesättigte Schmelzen, je nach der Lage des Punktes jenseits oder diesseits der Raumfläche $eEMT_Bi$. Diese Beziehung zeigt sich am übersichtlichsten in der Projektion auf der t-x-Ebene (Fig. 184).

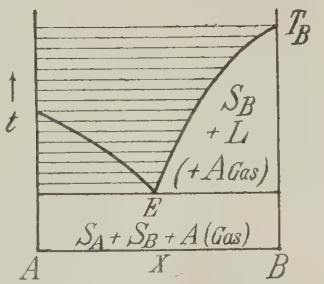


Fig. 184. Projektion auf die t-x-Ebene.

2. Zweistoffsysteme mit einer flüchtigen Komponente. Die pt-Beziehung

Auch in der pt-Projektion ist die Felderteilung für die verschiedenen Gleichgewichte nach dem Vorhergehenden leicht einzutragen. Diese Projektion ist in Fig. 185 für einen experimentell untersuchten Spezialfall (H_2O-$AgNO_3$)[1] schematisch gezeichnet[2]). Eine gesättigte Silbernitratlösung siedet unter einer Atmosphäre Druck bei 133° bis zur Trockne. Dieser Punkt wird somit durch n in Fig. 185 dargestellt. Leitet man

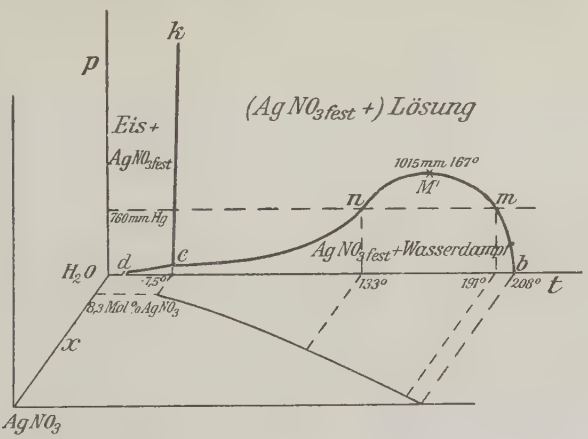


Fig. 185. Erster und zweiter Siedepunkt (System $AgNO_3$-H_2O).

nun Wasserdampf von 1 Atm. bei steigender Temperatur über festes Silbernitrat (etwa in einem Schiffchen in einer Glasröhre), so findet oberhalb 191° (m) eine Verflüssigung des Salzes unter Bildung einer zunächst gesättigten, dann ungesättigten Lösung statt. Bei weiterer Erhitzung nimmt die Menge Wasser in dem geschmolzenen Silbernitrat, die genügt, um den Dampfdruck auf 1 Atm. zu bringen, immer mehr ab.

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amst. 1901, **10**, 350 (nach Versuchen von A. Smits und E. Cohen).

[2]) Für den Beweis, daß die pt-Linie der Fig. 185 bei b vertikal anfängt, vergl. van't Hoff, Vorles. I, 1901, 34.

Erniedrigt man umgekehrt die Temperatur des mit Wasserdampf von 1 Atm. in Berührung stehenden, geschmolzenen Silbernitrats, so siedet die Schmelze bei m zur Trockne. Der Punkt m kann somit nach ROOZEBOOM als zweiter Siedepunkt bezeichnet werden. Das Sieden einer Flüssigkeit bei abnehmender Temperatur ist eine „retrograde" Erscheinung, die auf den ersten Blick unerwartet erscheint. Retrograde Vorgänge müssen bei der Abkühlung und Kristallisation eines Magmas, die mit einer Anreicherung der flüchtigen Bestandteile verbunden ist, oft stattfinden. Sobald der Dampfdruck der flüchtigen Akzessorien den auf dem Magma lastenden Druck übersteigt, sieden diese Bestandteile fort und kleine Bläschen werden oft von den im Magma wachsenden Kristallen eingeschlossen. Eine rhythmische Ausscheidung der Gase ist nicht selten (z. B. im Leucit) [1]). Die wässerige Natur der Mehrzahl solcher Einschlüsse ist der beste Beweis, daß Wasser als solches dem Magma entströmt (vgl. S. 307 ff.). Ist der Druck auf dem Magma dagegen größer als der Maximumdruck (M) des Gleichgewichts fest + flüssig + Dampf, so resultiert schließlich eine flüssige Endlösung ohne intermediäre Dampfbildung. Im Beispiel $AgNO_3$—H_2O wurde das Maximum M bei 167° und 1015 mm festgestellt.

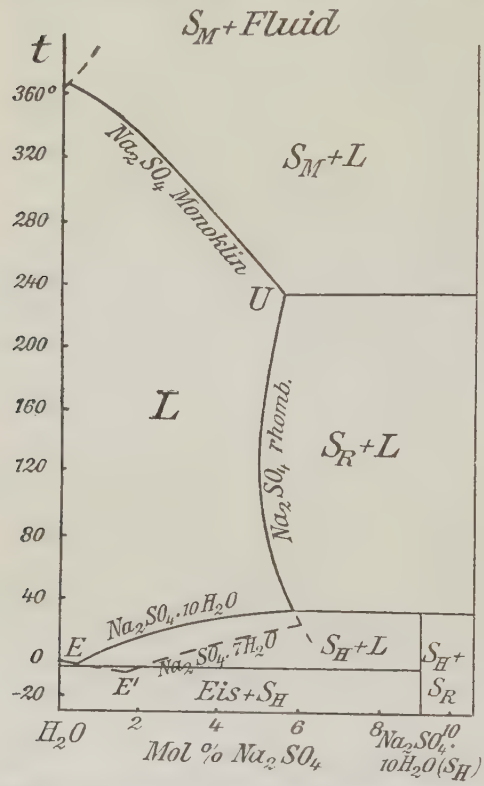


Fig. 186. Beispiel für Löslichkeitsdiagramme bis zum kritischen Punkt der flüchtigen Komponente (System Na_2SO_4-H_2O).

Im ersten Siedepunkt n findet der wärmebindende Vorgang der Verdampfung und zugleich der wärmefreigebende Prozeß der Kristallisation bei Wärmezufuhr statt. Dasselbe geschieht im zweiten Siedepunkt gerade bei Wärmeentziehung. Natürlich muß dem S. 6 erwähnten allgemeinen Gleichgewichtsprinzip, daß bei Wärmezufuhr der Gesamtvorgang im System endotherm verläuft und umgekehrt, in beiden Fällen Genüge geleistet werden. Man kann hieraus also schließen, daß beim ersten Siedepunkt die Verdampfungswärme die Kristallisationswärme übertrifft und daß beim zweiten Siedepunkt die Kristallisationswärme am größten ist. Das letztere hängt wiederum damit zusammen, daß die gesättigte Lösung in n relativ viel, in m nur relativ wenig Wasser enthält (s. t-x-Projektion in Fig. 185).

[1]) Auch z. B. in dem von F. RINNE (Neues Jahrb. 1896, Beil.-Bd. **10**, 377) beschriebenen Diabas von Goslar. Die Natur der Gase ist hier unbekannt.

Liegt das Maximum M unterhalb einer Atmosphäre, so ist es unmöglich, durch Siedenlassen im offenen Gefäß eine feste Ausscheidung hervorzurufen (Beispiel KOH und Wasser).

Im oben besprochenen Fall sind wir durch Temperaturänderung bei konstantem Druck aus dem Gebiet der Schmelze in das Gebiet der festen Phase (neben Dampf) gelangt. Dasselbe kann auch erreicht werden durch Druckabnahme bei konstanter Temperatur (oder durch eine gleichzeitige Änderung von Temperatur und Druck). Besonders F. RINNE[1]) hat darauf hingewiesen, daß eine bloße Entgasung von Schmelzen ohne Abkühlung genügen kann, um Kristallisation hervorzurufen.

Ein anderer Fall, wo die Löslichkeit eines Salzes in Wasser bei höheren Drucken verfolgt wurde, liegt im System $Na_2SO_4 - H_2O$ vor[2]). Die hier aufgedeckten Erscheinungen dürften in vielen petrographisch wichtigen Systemen Analogieen besitzen. In Fig. 186 ist die t-x-Projektion der Dreiphasenlinie fest + flüssig + gasförmig angegeben. Man sieht, daß hier rückläufige Löslichkeitslinien auftreten und daß die Löslichkeit von Na_2SO_4 in Wasser von 365° nur sehr gering ist. Die kritische Temperatur des Wassers wird daher durch die Gegenwart des Salzes kaum beeinflußt. Im übrigen gehört das System $H_2O - Na_2SO_4$ zu den PQ-Typen der kritischen Erscheinungen (S. 344). Der Quadrupelpunkt U für das invariante Gleichgewicht:

rhomb. Na_2SO_4 + monokl. Na_2SO_4 + Lösung + Dampf

liegt bei 234°, 27,1 Atm. und 5,66 Mol % Na_2SO_4 in der Lösung.

3. Isobare Siedeerscheinungen in Zweistoffsystemen mit einer flüchtigen Komponente

Unter Sieden (Destillation) versteht man allgemein die im Gleichgewichte einer flüssigen und einer dampfförmigen Phase eintretenden Erscheinungen, welche bei konstantem Druck auftreten. Eine t-x-Projektion eines Schnittes für einen bestimmten Wert des Druckes durch das allgemeine Diagramm Fig. 183 stellt sich für die flüssige und dampfförmige Phase allein in Fig. 187 dar; bei der Temperatur t_0 ist die Flüssigkeit x_0 im Gleichgewicht x_0', bei t_1 Flüssigkeit x_1 mit Dampf x_1' usw. Das heterogene Feld für die Gleichgewichte flüssig-dampfförmig wird demzufolge begrenzt durch zwei Kurven, von denen die untere die darstellenden Punkte der siedenden Flüssigkeiten, die obere diejenigen der im Gleichgewichte koexistierenden sich kondensierenden Dämpfe verbindet. Demnach wird die erstere als die Siedepunktskurve, die andere als Kondensationskurve bezeichnet. Die Gestalt der Kurven und ihre Lage ist nach Fig. 183 mit dem Druck stark variabel.

---

[1]) F. RINNE, Neues Jahrb. f. Min. 1909, II, 129.

[2]) A. SMITS und J. P. WUITE, Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 1909, **18**, 225.

Bemerkenswert ist insbesondere der Fall eines Siedepunktsminimums (Typus Alkohol-Wasser) oder -maximums (Typus Propylalkohol-Wasser). Die minimal bezw. maximal siedenden Gemenge sieden einheitlich, ohne bei ihrer Destillation in eine Flüssigkeits- und Dampfphase verschiedener Zusammensetzung zu zerfallen.

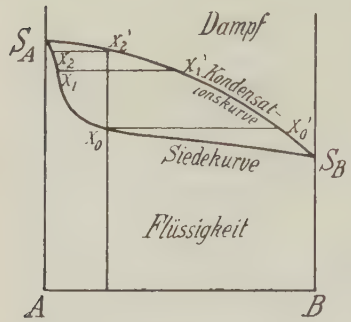


Fig. 187. Siedeerscheinungen und Kondensation.

Die Erscheinung der fraktionierten Destillation dagegen erklärt sich aus den Diagrammen in völliger Analogie zu dem S. 104f. besprochenen Vorgang der fraktionierten Kristallisation in homogenen Mischkristallarten. Es gilt die Regel von KONOWALOW: Die zuerst sich kondensierenden flüssigen Fraktionen sind am reichsten an derjenigen Komponente, deren Zugabe zur Flüssigkeit deren Siedepunkt erhöht.

Liegt die Kondensationskurve und die Siedekurve oberhalb der Erstarrungskuren des binären Systems, wie in dem einfachen Schema

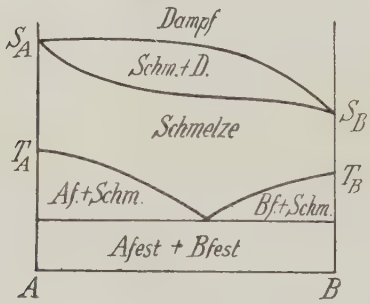


Fig. 188. Isobares Sieden und Schmelzen.

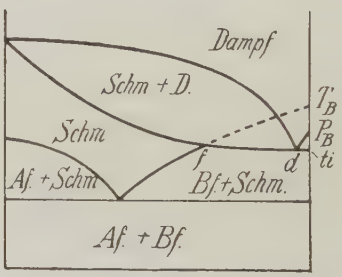


Fig. 189. Typus $CuCl_2$-NH_4Cl.

Fig. 188, so sind die Gebiete homogener Flüssigkeit (Schmelze) und homogener Dampfphase bedingt durch Schmelz- und Siedeerscheinungen an beiden Komponenten bei demselben Druck. Ist dagegen der Druck über dem System so gering, daß die Sublimationskurve im Einstoffsystem der flüchtigen Komponente geschnitten wird, so kommt das Gebiet der heterogenen Zustände flüssig + dampfförmig mit den Gleichgewichten zwischen flüssig + fest in den binären Mischungen in Beziehung, und es können Verhältnisse eintreten wie in Fig. 189, in der die Komponente B einen labilen Schmelzpunkt T_B besitzt, einen stabilen Sublimationspunkt P_B, und bei der Temperatur t_i ein Gleichgewicht der Dampfphase d mit der Schmelze f und festem B sich einstellt. Die Sublimationskurve $P_B d$ ist oft (wie in den von HACHMEISTER beobachteten

Systemen mit NH_4Cl als sublimierbarer Komponente) so kurz, daß praktisch P_B und d zusammenfallen.

Fig. 190 zeigt einen Fall, in dem die Siedekurve der Mischungen auch die Ausscheidungskurve der weniger flüchtigen Komponente schneidet. Die Schmelze f_1 siedet bei der Temperatur $t_1{}^0$ zu festem A und dampfförmiger Phase d_1, wie dies viele gesättigte Salzlösungen beim Absieden ihres Wassergehaltes unter Ausscheidung von festem Salze zeigen. Oberhalb $t_1{}^0$ ist stets festes A mit einer Dampfphase im Gleichgewicht, bis bei $t_2{}^0$ eine erneute Verflüssigung eintritt (retrogrades Sieden s. o.), bei welcher festes A mit der Schmelze f_2 und der Dampfphase d_2 ins Gleichgewicht tritt.

Ein Beispiel für den ersten Fall zeigt nach K. HACHMEISTER[1]) das System $CuCl_2$-NH_4Cl und $FeCl_3$-NH_4Cl (letzteres mit maximalem Siedepunkt für die Verbindung $FeCl_3 \cdot NH_4Cl$), für den zweiten das

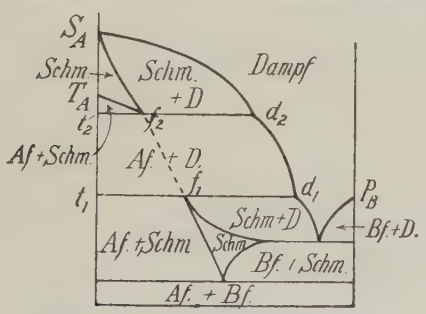


Fig. 190. Typus $LiCl$-NH_4Cl.

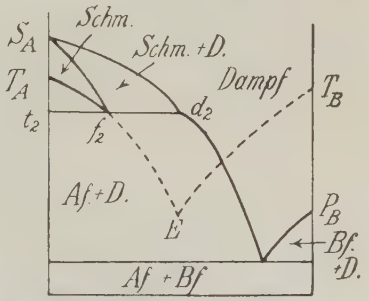


Fig. 191. Typus $PbCl_2$-NH_4Cl.

System $LiCl$-NH_4Cl. Den Fall, daß die Kondensations- und Siedekurve die Ausscheidungskurve einer Verbindung überschneidet, treffen wir im System $CdCl_2$-NH_4Cl und $ZnCl_2$-NH_4Cl. Den Fall, daß ein eutektischer Punkt in einem binären System (E in Fig. 191) über dem Siedepunkt des bei tiefster Temperatur sublimierenden Gemenges gelegen ist, hat HACHMEISTER im System $PbCl_2$-NH_4Cl gefunden. Nur in der Nähe des Schmelzpunktes von $PbCl_2$ findet sich bei hohen Temperaturen ein kleines Feld der flüssigen Phase, und alle übrigen Gemische gehen unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Zustand über.

4. Zwei- und Dreistoffsysteme mit zwei flüchtigen Komponenten

Wir nehmen nunmehr an, daß auch die zweite Komponente B merklich flüchtig ist. Die ptx-Figur läßt sich an Hand der Fig 183 (S. 333) unschwer ableiten. Es möge auf die perspektivische Figur 192 nach BAKHUIS ROOZEBOOM hingewiesen werden, welche uns die

[1]) H. HACHMEISTER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **109**, 1920, 145—186. Vgl. BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterog. Gleichgew. II, 1, 1904, 328ff.

vollständige Übersicht über alle Gleichgewichte eines Systems A-B angibt. In den isothermen Schnitten für t_1-t_7 erkennen wir oberhalb t_5 nur ein Kurvenpaar für koexistierende Dampf- und Flüssigkeitsphasen, die in der „Faltenpunktskurve" K_A-K_B ihr Ende finden. Bei Temperaturen unterhalb T_B lassen sich leicht aus den mit punktierten Linien angegebenen Kurven die Gleichgewichte bezw. zwischen fest-flüssig, flüssig-gasförmig ablesen. Bei sehr hohen Drucken (dargestellt durch

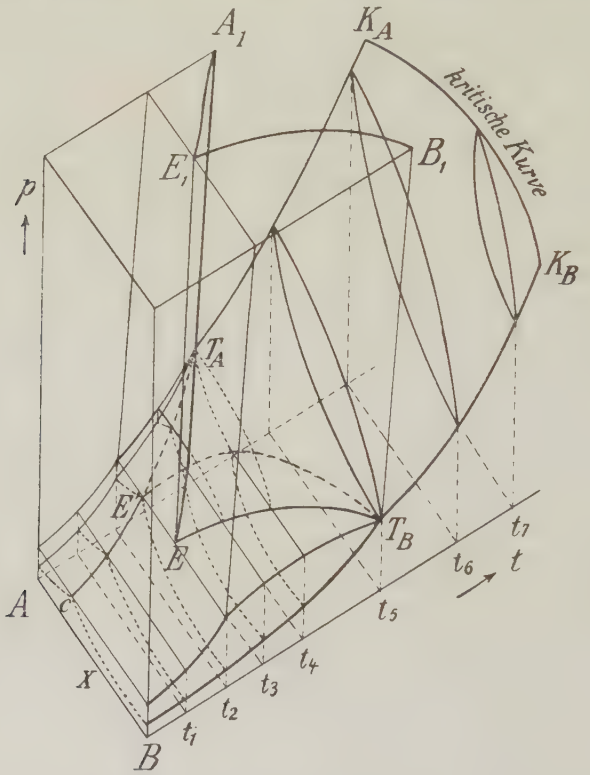


Fig. 192. Vollständiges p-t-x-Diagramm eines Zweistoffsystems (nach Bakhuis Roozeboom).

die Ebene $A_1B_1E_1$) ist zu erkennen, daß das System dem einfach eutektischen Typus angehört.

In Fig. 193 ist das tx-Diagramm für die Kristallisation der Lösungen unter ihrem eigenen Dampfdruck angegeben. Mit jeder gesättigten Lösung der Kurven T_AE und T_BE ist eine Dampfphase der Kurven T_AE' und T_BE' im Gleichgewichte. Im allgemeinen ist die flüchtigste Komponente im Dampfe vorwiegend vertreten, verglichen mit der Zusammensetzung der zugehörigen Lösung. Ist somit A flüchtiger als B, so liegt E′ zwischen E und A. E′C stellt die Zusammensetzung des Dampfes dar, der mit festem A und festem B gleichzeitig koexistieren

kann. Von der kritischen Kurve $K_A K_B$ wird erst im nächsten Abschnitt die Rede sein.

Fig. 194 zeigt die Beziehung von Druck und Temperatur für die in Fig. 192 angegebenen Raumkurven. Das pt-Diagramm der beiden Komponenten ist in schwachen Linien dargestellt und die Gleichgewichte sind mit S (solidus) für die feste Phase, L (liquidus) für die Flüssigkeit und G für die Gasphase bezeichnet. Der Unterschied gegenüber Fig. 183 und 185 äußert sich besonders darin, daß die Kurven $T_A E$ und EC oberhalb der Dampfdruckkurve der reinen festen Komponente A liegen, was durch die Flüchtigkeit der Komponente B ohne weiteres verständlich ist.

Es sind in der chemischen Literatur sehr eingehende theoretische Betrachtungen über die Eigenschaften der Dreiphasenlinien mit einer gasförmigen Phase vorhanden (VAN DER WAALS, BAKHUIS ROOZEBOOM, SMITS u. a.[1]), und viele Beziehungen wurden auch an Beispielen experimentell geprüft. Für petrographische Fragen werden diese Ver-

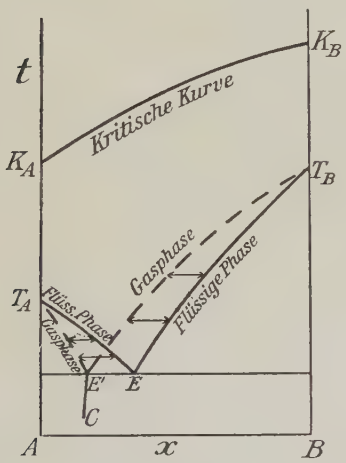


Fig. 193. t-x-Projektion von Fig. 192.

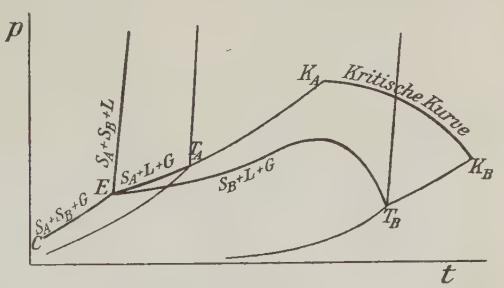


Fig. 194. p-t-Projektion von Fig. 192.

hältnisse erst von Interesse sein, wenn die Forschung auf dem Gebiete das jetzige Anfangsstadium überwunden haben wird[2]).

Dreistoffsysteme mit zwei flüchtigen Komponenten sind in Fig. 195 schematisch dargestellt. Es ist darin in Anlehnung an A. SMITS[3]) die Darstellung so gewählt, daß der Tripelpunkt T_A von A höher liegt als T_A'. Es ergibt sich dann in der Ebene $(p, t)_A$ eine Pro-

---

[1]) Über die Ableitung der thermodynamischen Bezeichnungen nach GIBBS und die Verhältnisse in monovarianten Systemen, speziell für die p-t-Kurven s. E. D. WILLIAMSON und G. W. MOREY, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1917, 49—59 und 59—84.

[2]) Eine Methode zur Bestimmung von Dampfdrucken bei sehr hohen Temperaturen hat O. RUFF und B. BERGDAHL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **106**, 1919, 76, angegeben und zur Ermittelung der Siedepunkte mehrerer Metalle benutzt.

[3]) A. SMITS, Proceed. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **1909**, 183; P. NIGGLI, Leichtflücht. Bestandt. d. Magm. S. 56; Zeitschr. f. Vulkanol. **5**, 1919, 61.

jektion für das System A—B (T_B ist der Tripelpunkt von B), und in der Ebene $(p, t)_{A'}$ diejenige des Systems A′—B. Die Druckmaxima in beiden sind bezw. M_1 und M_2, und die Dreiphasengleichgewichte [B] + L + G werden durch eine doppelte Dreiphasenfläche dargestellt, welche zwischen die Gerade $T_{B_1}T_{B_2}$ und die eutektische Kurve $E_1E_3E_2$ eingefaßt wird. Für die Drucke p_1 und p_2, von denen der eine größer, der andere kleiner ist als M_2, beide aber kleiner sind als M_1, sind zwei Schnitte durch das doppelte Dreiphasenflächensystem dargestellt. (Über die Ableitung der bei isobarer Abkühlung eintretenden Destillationsverhältnisse s. besonders die Schrift von P. Niggli, S. 56ff.)

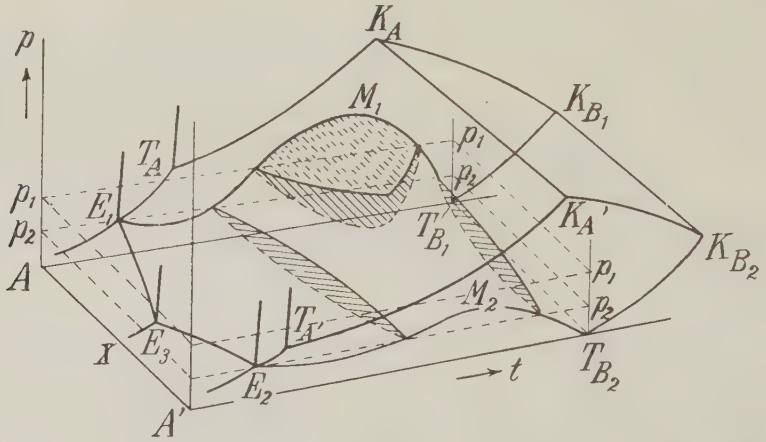


Fig. 195. Dreistoffsystem mit zwei flüchtigen Komponenten (nach Smits-Niggli).

5. Kritische Erscheinungen

Um die allgemeinen Erscheinungen des kritischen Zustandes in Zweistoffsystemen kennen zu lernen, nehmen wir an, daß die beiden Komponenten merklich flüchtig sind. In der Schmelze und dem damit koexistierenden Dampf sind mithin A und B beide vorhanden. Die kritische Temperatur von A sei K_A, diejenige von B K_B. Wie die Komponenten, so werden auch die binären Mischungen von einer bestimmten Temperatur an nicht mehr flüssig und gasförmig, sondern nur in einem fluiden Zustande existieren, der kontinuierlich sowohl in den flüssigen wie in den gasförmigen Zustand übergeführt werden kann. Die zusammengehörigen Flächen für L und G in der ptx-Raumfigur fallen in der kritischen Gegend zusammen und zwar in kontinuierlicher Weise. Fig. 196 erläutert durch einige Durchschnitte mit konstanter Temperatur vom Typus der Fig. 196a (ohne Dampfdruck-Maximum) und mit konstanter Zusammensetzung die Gestalt der Doppelfläche. Infolge der kontinuierlichen Krümmung dieser Durchschnitte scheint auf

den ersten Blick eine gewisse Unsicherheit in der Wahl des kritischen Punktes zu bestehen. Definiert man jedoch den kritischen Punkt so, daß in ihm die Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden flüssigen und gasförmigen Phase gleich wird, so ist da-

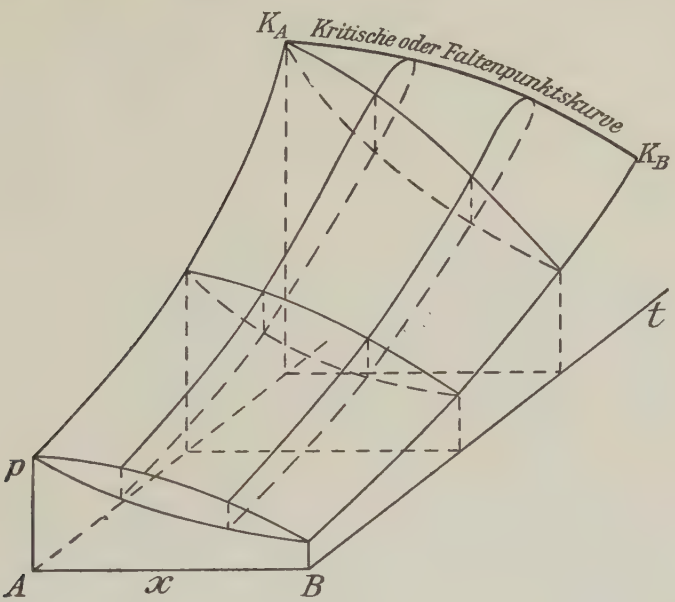


Fig. 196. Die Doppelfläche für die Koexistenz von Gas- und Flüssigkeitsphase eines binären Systems innerhalb der kritischen Erscheinungen.

mit die kritische Kurve der binären Mischungen oder die Faltenpunktskurve des Doppelblattes eindeutig festgelegt[1]).

Am übersichtlichsten zeigt sich die kritische Kurve, wenn man eine Reihe von Durchschnitten konstanter Zusammensetzung auf die pt-Ebene projiziert (Fig. 197). Die kritische Kurve ist dann die Umhüllende dieser Kurvenschar[2]). Jeder der Durchschnitte hat ein Druck- und ein Temperaturmaximum, die aber mit dem kritischen Punkt nicht zusammenfallen. Nur ein eventuelles Minimum oder Maximum der Faltenpunktskurve ist zugleich auch ein Druck-

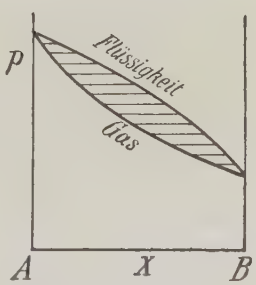


Fig. 196a. Einzelner p-x-Schnitt aus Fig. 196.

[1]) Über die Unterscheidung des ersten und zweiten kritischen Punktes, deren Bedeutung besonders hervortritt, wenn man das spezifische Volum und die Zusammensetzung der Phasen als Koordinaten der Darstellung wählt, sowie den einheitlichen kritischen Punkt, vergl. z. B. J. P. Kuenen, Bredigs Handbücher der angew. Phys. Ch. Bd. IV, Leipzig 1906, S. 59—61 bezw. 74f.

[2]) Für den Beweis vergl. J. P. Kuenen, l. c. S. 79.

maximum des zugehörigen Durchschnittes mit konstantem x. Die Fig. 197 stellt das von F. CAUBET[1]) eingehend untersuchte System CO_2—SO_2 dar. (Kritische Daten als Mittel aus den bisherigen Messungen, für CO_2:

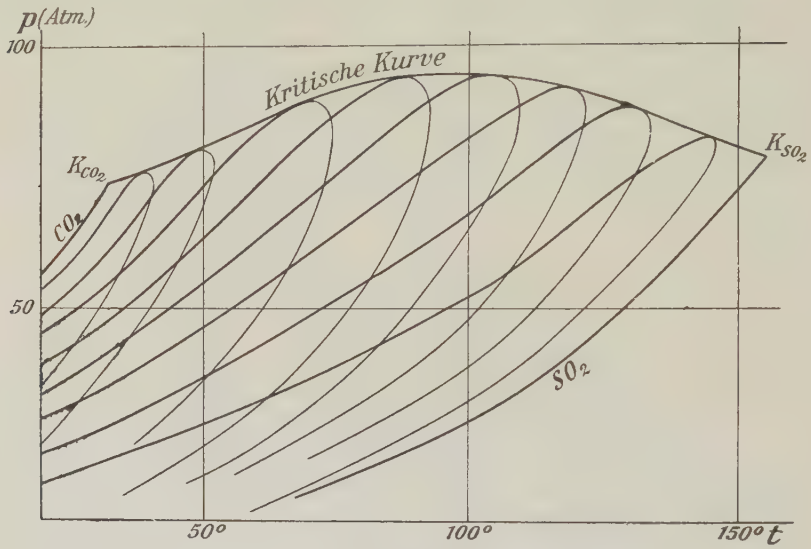


Fig. 197. System CO_2-SO_2 in der kritischen Gegend (nach CAUBET).

$t_K = 31^0$, $p_K = 75$ Atm.; für SO_2: $t_K = 157^0$, $p_K = 78$ Atm.). Die Durchschnitte der Flüssigkeitsfläche sind stark ausgezogen.

Die kritische Kurve hat nur dann den in Fig. 192—197 dargestellten Verlauf, wenn keine Unterbrechung durch Kristallisa-

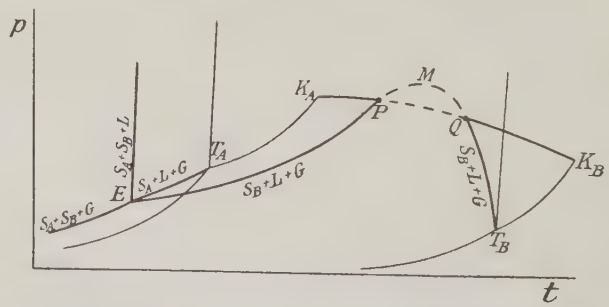


Fig. 198. P-Q-Typus der Gleichgewichte fluid-fest bezw. fest-flüssig-gasförmig.

tion der am wenigsten flüchtigen Komponente auftritt. In petrographisch interessierenden Fällen, wie etwa den Systemen aus Wasser und Silikat oder Salz, fällt aber das Gebiet der gesättigten Lösungen meist teilweise mit dem Gebiet der kritischen Erscheinungen zusammen. Ändert

[1]) F. CAUBET, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1902, **40**, 284.

sich die Lage der Dreiphasenlinie ET_B in Fig. 194 soweit, daß diese Linie die kritische Kurve durchschneidet, so kann in einem bestimmten Gebiete (zwischen den kritischen Endpunkten P und Q in Fig. 198) an Stelle des Gleichgewichtes $S_B + L + G$ nur ein Gleichgewicht von S_B mit einer fluiden Phase auftreten (PQ-Typus, vergl. NIGGLI).

Die instabile Strecke der kritischen Kurve zwischen P und Q kann in günstigen Fällen an übersättigten Lösungen zur Beobachtung gelangen. Dagegen hat man bisher niemals das Ausbleiben der kritischen Erscheinung angetroffen und es lassen sich daher Punkte der Linie PMQ nicht bestimmen.

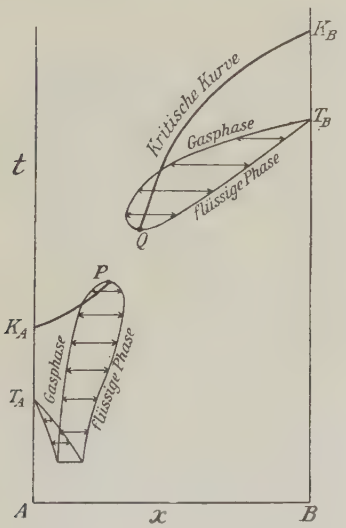


Fig. 199. t-x-Projektion eines Zweistoffdiagrammes vom P-Q-Typus.

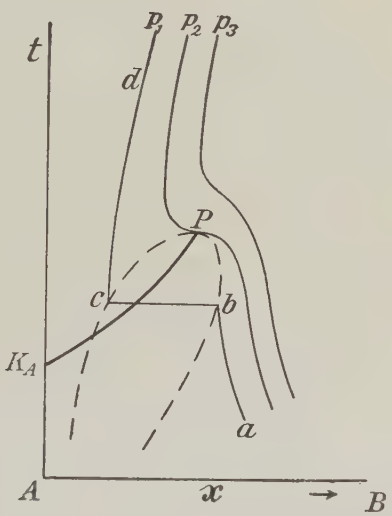


Fig. 200. Isobaren einer gesättigten Lösung in der kritischen Gegend.

Man wird also immer zu unterscheiden haben, ob die kritischen Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen auftreten können, Typus I (Fig. 194) oder teilweise auch an gesättigten Lösungen, Typus II (Fig. 198). Notwendige Bedingung für den letztgenannten Fall ist eine Lage des Schmelzpunktes von B oberhalb der kritischen Temperatur von A, aber auch dann noch kann die Löslichkeit von B in der kritischen Gegend der Komponente A bereits so groß sein, daß die Dreiphasenkurve $S_B + L + G$ der kritischen Kurve nicht begegnet. Dieser Fall liegt z. B. wahrscheinlich bei Chlornatrium (Schmelzpunkt 800°) und Wasser (kritischer Punkt ca. 370°) oder Chlorkalium (Schmelzpunkt 778°) und Wasser vor[1]).

[1]) Vergl. ETARD, Ann. Chim. et Phys. 1894, **2**, 530 (Bestimmungen bis ca. 240°).

Für den Typus II verändert sich der Dreiphasenstreifen $EE'T_B$ in Fig. 193 derart, daß er aus zwei getrennten Stücken besteht. Die zusammengehörigen, an S_B gesättigten flüssigen und gasförmigen Phasen sind in Fig. 199 durch horizontale Linien verbunden. Wo diese Linien zu einem Punkte zusammenschrumpfen, ist S_B mit der kritischen Phase im Gleichgewichte, und zwischen P und Q kann S_B nur neben einer einzigen fluiden Phase bestehen. Zur weiteren Verdeutlichung dieser

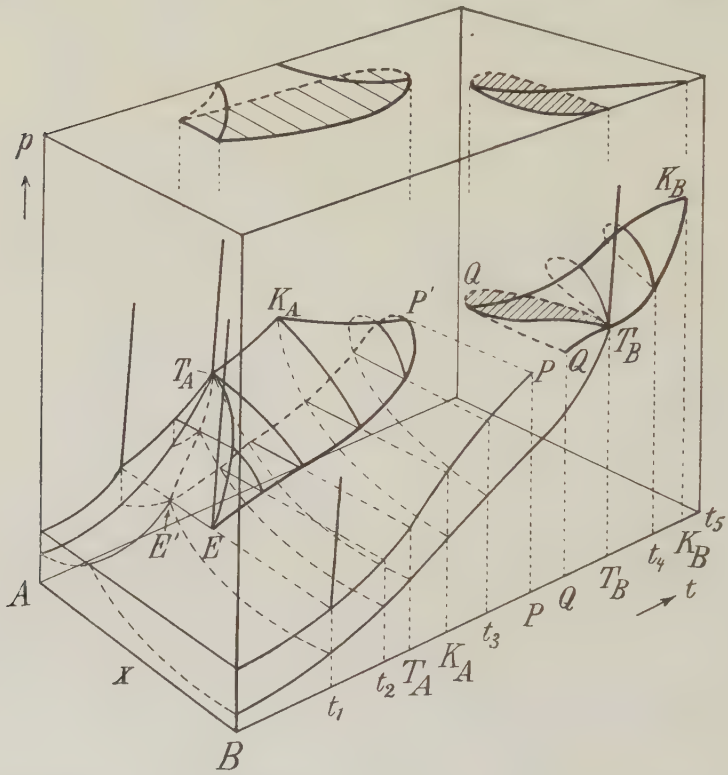


Fig. 201. Raumfigur eines Zweistoffsystems vom P-Q-Typus mit mehreren p-x-Schnitten.

Verhältnisse sind in Fig. 200 einige isobarische Durchschnitte des Raumdiagramms (tx-Durchschnitte bei konstantem Druck) eingezeichnet. Auf der Kurve für p_1 gibt a b die Löslichkeit in der flüssigen Phase an; bei b tritt eine Gasphase auf, deren Gehalt an Komponente B durch c dargestellt wird. Die Gasphase hat eine geringere Lösungsfähigkeit für B als die Flüssigkeit, was mit der geringeren Dichte des Lösungsmittels A im Gaszustande zusammenhängt[1]). Oberhalb der Temperatur von c ändert sich dann die Löslichkeit von B im gasförmigen A beim Drucke p_1 an cd entlang. Die Isobare, welche gerade durch den Punkt

[1]) D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. London 1910, **97**, 621.

P verläuft, zeigt dort eine horizontale Tangente und einen kontinuierlichen Verlauf und auch im fluiden Gebiet oberhalb P tritt eine kontinuierlich geschwungene Isobare auf. An Stelle der Isobaren können auch px-Durchschnitte (Isothermen) der Oberfläche herangezogen werden, um den kontinuierlichen Verlauf der Löslichkeit zwischen P und Q zu erläutern. Derartige Figuren (s. vor allem die Raumfigur Fig. 201) sind in der Literatur vielfach angegeben.

Ausführliche Darstellungen der kritischen Erscheinungen binärer Gemische finden sich bei Bakhuis Roozeboom (Heter. Gleichgew. II[1], 1904) und mehr mathematisch bei Kuenen (Bredigs Handbücher, 1906)[1]).

6. Beispiele

Hannay und Hogarth[2]) machten im Jahre 1879 die Entdeckung, daß Stoffe oberhalb ihrer kritischen Temperatur Lösungsmittel für schwer flüchtige Körper sein können. Lösungen von Salzen (z. B. NaJ oder KJ in Alkohol) lassen das Salz nicht notwendigerweise ausfallen, wenn der Meniskus zwischen der flüssigen Lösung und der Gasphase verschwindet. Bei richtigem Füllungsgrad des Glasröhrchens, in dem man solche Versuche auszuführen pflegt[3]), findet das Verschwinden des Meniskus in der Mitte des Röhrchens statt, und es ist dann das Überschreiten der kritischen Temperatur sichergestellt. Besonders dort, wo der aufgelöste Stoff gefärbt ist, kann man sich von der prinzipiellen Gleichwertigkeit der flüssigen und der überkritischen Lösungen leicht überzeugen (z. B. Kobaltchlorid $CoCl_2$ in Alkohol, Jod in Kohlensäure).

Als erstes Beispiel für die kritischen Erscheinungen gesättigter Lösungen wurde das System Äther-Anthrachinon auf Veranlassung von H. W. Bakhuis Roozeboom von A. Smits[4]) eingehend untersucht. Bis jetzt ist diese theoretisch und experimentell sehr schöne Arbeit noch einzig in ihrer Art geblieben. (P=43 Atm. und $t_p = 203$, mit 4% Anthrachinon; Q bei 640 Atm., $t = 247°$ und 29% Anthrachinon). Dagegen wurden eine Reihe von mehr speziellen Fragen auf diesem Gebiete besonders von M. Centnerszwer[5]) mit einigen Mitarbeitern behandelt. Als Lösungsmittel dienten meist NH_3, SO_2, Methylalkohol und Äthylalkohol. Eingehende Untersuchungen mit CO_2 als Lösungsmittel führte E. H. Buchner[6]) aus. Die vom geologischen Standpunkte und auch sonst besonders interessierenden Systeme mit Wasser als flüchtige Komponente sind jedoch bis jetzt nicht in den Kreis quantitativer Untersuchungen über kritische Erscheinungen hineingezogen worden[7]). Der Grund hierfür liegt wohl nur in der Schwierigkeit eines

[1]) Vor allen Dingen ist die schon oben erwähnte Monographie von P. Niggli, Preisschr. Fürstl. Jablon. Ges. Leipzig 1920, **47**, 30—118, nachzulesen. Über entsprechende Raummodelle s. P. Niggli, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 449—465.

[2]) J. B. Hannay und J. Hogarth, Proc. Roy. Soc. London 1879, **29**, 324; 1880, **30**, 178.

[3]) Bei genauerer Untersuchung das Glasrohr der Cailletet-Pumpe.

[4]) A. Smits, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1905, **51**, 193; **52**, 587. Abbild. eines räumlichen Modells, ibid. 1911, **76**, 445. Isobarendarstellung Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 1911, **20**, 150.

[5]) M. Centnerszwer, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1903, **46**, 427 (hier auch Übersicht der älteren Literatur) und folgende Bände.

[6]) E. H. Büchner, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1906, **54**, 665.

[7]) Auch über die kritischen Erscheinungen im System H_2O—CO_2 liegen noch keine Daten vor. S. v. Wroblewski, Wied. Ann. 1882, **17**, 103 fand, daß flüssige

passenden Gefäßmaterials, weil Glas bei höheren Temperaturen von Wasser und wässerigen Lösungen energisch angegriffen wird. (Auch Kieselglas wird nach SMITS von Na_2SO_4-Lösungen oberhalb 260° angegriffen). Diese Schwierigkeit dürfte jedoch nicht unüberwindlich sein.

7. Die Erhöhung der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks durch aufgelöste Stoffe

Durch die Versuche von CENTNERSZWER (l. c.) wurde festgestellt, daß die kritische Temperatur und der kritische Druck von Flüssigkeiten durch die Auflösung schwer flüchtiger Stoffe der Konzentration der letzteren proportional erhöht wird. Allerdings gilt diese Regel nur für verdünnte Lösungen, deren Gehalt unter etwa 1 Mol.-% bleibt. Weiterhin bewirken äquimolekulare Mengen verschiedener aufgelöster Stoffe nahezu dieselbe Erhöhung. Für die Erhöhung ΔT der kritischen Temperatur, die durch 1 Mol.-% des fremden Zusatzes (1 Mol. gelöster Stoff auf 99 Mol. Lösungsmittel) verursacht wird, gab VAN'T HOFF[1]) die Näherungsformel

$$\Delta T = 0{,}03\ T_K,$$

wo T_K die absolute kritische Temperatur des Lösungsmittels bedeutet.

J. J. VAN LAAR[2]) hat bald darauf die VAN'T HOFFsche Formel kritisiert und allgemeiner gestaltet. In der neuen Formel von VAN LAAR erscheint jedoch auch die kritische Temperatur des gelösten Stoffes, die im allgemeinen nicht bekannt ist. CENTNERSZWER[3]) sammelte das experimentelle Material über diese Frage (Lösungsmittel: CO_2, NH_3, SO_2 und einige organische Stoffe; Gelöstes: verschiedene organische Körper und KJ). Es liegt eine annähernde Übereinstimmung mit der VAN'T HOFFschen Formel vor, die relative Erhöhung der kritischen Temperatur $\frac{\Delta T}{T_K}$ ist aber sowohl vom Lösungsmittel wie vom gelösten Stoff abhängig und darf somit nicht als generelle Konstante (0,03) angesprochen werden.

Untersuchungen über ähnliche Gesetzmäßigkeiten beim Wasser stehen, wie schon erwähnt, noch aus.

Kohlensäure und H_2O nur beschränkt mischbar sind und eine Verbindung bilden. P. VILLARD, Ann. Chim. et Phys. 1897, **11**, 353 wies nach, daß diese die Zusammensetzung $CO_2 \cdot 6\,H_2O$ besitzt. Die Kenntnis des gegenseitigen Verhaltens von CO_2 und H_2O wäre besonders wichtig für die Schlüsse, die man aus den thermischen Eigenschaften von Flüssigkeitseinschlüssen mit Libellen ziehen kann (vergl. J. KÖNIGSBERGER und W. J. MÜLLER, Zentralbl. f. Miner. 1906, 72); vergl. O. SCHARIZER, Centr.-Bl. f. Min. **1920**, 143; A. JOHNSEN, Sitzgs.-Ber. d. Bayr. Akad. math.-phys. Kl. **1920**, 321 ff.) beschäftigt sich mit der Paragenese von β-Quarz mit CO_2-Libellen, zwecks Ermittelung der Temperatur und Art der Entstehung (ob hydrothermal oder pyrohydatogen).

[1]) J. H. VAN'T HOFF, Chem. Weekbl. 1903, **1**, 93.

[2]) J. J. VAN LAAR, Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 1905, **14**, 108.

[3]) M. CENTNERSZWER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1908, **61**, 356.

8. Binäre Verbindungen bei flüchtigen Komponenten

Besonders Verbindungen aus einer flüchtigen und einer schwer flüchtigen Komponente, wie Hydrate, Hydroxyde, Karbonate, Sulfide kommen als Minerale häufig vor und ihre Bildungsbedingungen sind daher petrographisch wichtig. Bei hoher Temperatur zerfallen derartige Verbindungen, wenn nicht durch Druckerhöhung die Dissoziation verhindert wird.

Das allgemeine Schema des pt-Diagramms ist in Fig. 202 angegeben, wo auch für die Komponente B eine geringe Flüchtigkeit und weiterhin eine kontinuierliche kritische Kurve angenommen ist. Der Charakter der Dreiphasenlinie $CT_{AB}D$ für die Verbindung wurde zuerst von J. D. VAN DER WAALS i. J. 1885 theoretisch abgeleitet.

Weitere z. T. experimentelle Untersuchungen darüber sind dann besonders von BAKHUIS ROOZEBOOM, SMITS, LEOPOLD[1]) und SCHEFFER[2]) ausgeführt.

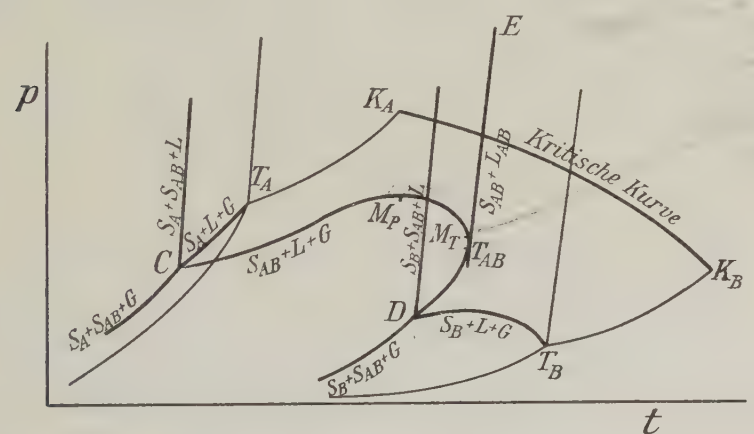


Fig. 202. p-t-Diagramm für eine binäre Verbindung mit merklichem Dampfdruck.

Die Schmelzlinie $T_{AB}E$ der Verbindung bei höherem Druck, also ohne Gasphase, berührt die Dreiphasenlinie im Schmelzpunkte T_{AB} der Verbindung (Gleichgewicht von Verbindung und Schmelze von derselben Zusammensetzung). Schmilzt die Verbindung wie üblich unter Ausdehnung, so liegt E rechts von T_{AB}, sonst links. Man sieht daraus, daß das Maximum M_T der Temperatur auf der Dreiphasenlinie der Verbindung im allgemeinen nicht mit dem Schmelzpunkt zusammenfällt; der Unterschied der beiden Temperaturen ist jedoch gering, weil die

[1]) G. LEOPOLD, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1909, **65**, 428. Hier die Zitate der älteren Literatur.

[2]) F. E. C. SCHEFFER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1909, **71**, 214, 671; 1911, **76**, 161. Vergl. auch J. P. WUITE, ibid. 1912, **78**, 71. Ein einfaches Beispiel dazu s. im System $Cu\text{-}Cu_2O\text{-}CuO\text{-}O_2$ (nach H. S. ROBERTS und F. H. SMYTH, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1921, 1061/79).

Schmelzkurve $T_{AB}E$ sehr steil zu verlaufen pflegt. Außerdem ist ein Druckmaximum Mp auf der Dreiphasenlinie der Verbindung vorhanden.

Die gegenseitige Lage der Dreiphasenlinien T_AC, $CT_{AB}D$ und DT_B kann sehr verschieden sein, was eine große Reihe von Gleichgewichtstypen ermöglicht. Trifft die Linie für die feste Komponente B (+ L + G) die Dreiphasenlinie der Verbindung oberhalb T_{AB}, so schmilzt die Verbindung inkongruent (vergl. S. 95), wie es bei vielen Salzhydraten der Fall ist. Ähnliches tritt auf, wenn die Linie T_AC die Dreiphasenlinie der Verbindung zwischen T_{AB} und D schneidet.

Für die Dreiphasenlinie einer Verbindung ist ein Zusammentreffen mit der kritischen Kurve möglich. Die Erscheinungen entsprechen den auf S. 344ff. behandelten und wurden von SMITS[1]) theoretisch auseinandergesetzt.

Ein derartiger Fall von petrographischem Interesse ist beim Calciumkarbonat angetroffen worden[2]). Schmelzen mit mehr CO_2 als der Verbindung $CaCO_3$ entspricht, konnten jedoch wegen der dazu erforderlichen sehr hohen Drucke nicht realisiert werden und die kritischen Erscheinungen entzogen sich infolgedessen der Untersuchung. Die Anfangsstrecke der kritischen Kurve an der CO_2-Seite ist nur äußerst klein, weil nach dem Befunde von BÜCHNER $CaCO_3$ im flüssigen CO_2 sehr wenig löslich ist und die kritische Temperatur der Kohlensäure daher nicht merklich durch die Gegenwart des festen Calciumkarbonats erhöht wird (vergl. weiter Abschn. F).

9. Mischkristallbildung bei flüchtigen Komponenten

Nach dem Vorhergehenden wird das von BAKHUIS ROOZEBOOM[3]) gegebene Raumdiagramm für die Bildung von Mischkristallen bei zwei flüchtigen Komponenten (Fig. 203) leicht verständlich sein. Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drucken sind nur Gleichgewichte von Mischkristallen mit Dampf möglich, wie es die eingezeichneten Isothermen angeben. Für hohe Temperaturen bestehen Gleichgewichte zwischen Schmelze und Dampf. Dazwischen befindet sich ein Gebiet, wo alle drei Phasen (S, L und G) koexistieren können. Der Dreiphasenstreifen für Mischkristalle + Schmelze + Dampf (eine Zylinderfläche mit der Erzeugenden parallel der x-Achse) ist zwischen den Tripelpunkten T_A und T_B der reinen Komponenten vorhanden. In diesem Streifen stellt S die Kurve der Kristalle, L diejenige der Schmelze und G die Dampfkurve dar. Über S und L erhebt sich steil das Gebiet für Gleichgewichte von Mischkristallen mit Schmelze bei Drucken oberhalb des

[1]) A. SMITS, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1909, **67**, 454. Vergl. auch P. NIGGLI, Neues Jahrb. f. Min. **1914**, II, 69.

[2]) H. E. BOEKE, Neues Jahrb. f. Min. **1912**, I, 118.

[3]) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Arch. néerl. d. Sc. ex. et nat. [2] 1900, **5**, 360; vgl. a. H. R. KRUYT und W. D. HELDERMAN, Zeitschr. f. phys. Ch. **93**, 1918, 89—107; **79**, 1912, 657 usw. über das System Br-J mit Angabe von P-T-Schnitten.

eigenen Dampfdrucks, mithin in Abwesenheit einer Gasphase. Diese Figur zeigt deutlich, wie der Dreiphasenstreifen durch das Zusammentreffen von drei Zweiphasengebieten entsteht.

Natürlich können alle zur Bildung binärer Mischkristalle aus der Schmelze besprochenen Erscheinungen, wie Minimum und Maximum, Mischungslücken, Isodimorphie usw., das einfache Grundschema verwickeln. Nachdem aber die Grundvorstellung klargelegt ist, bieten auch derartige Komplikationen keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr.

Im übrigen möge auf das S. 325 über Mischkristallbildung aus der Dampfphase Gesagte verwiesen werden.

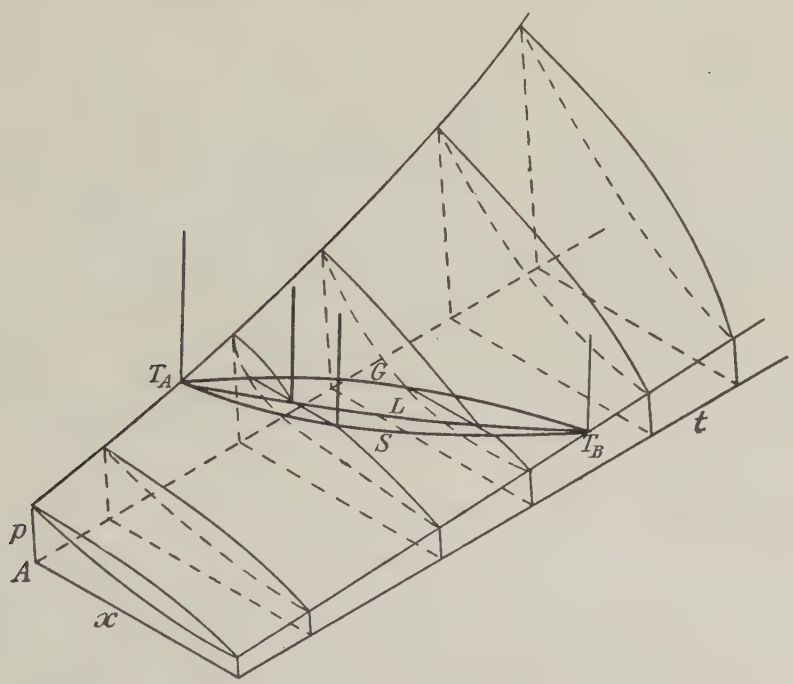


Fig. 203. Mischkristallbildung zweier flüchtiger Komponenten.

10. Kritische Erscheinungen in ternären Systemen

S. 343 haben wir gesehen, daß in binären Systemen eine kontinuierliche Kurve zwischen den kritischen Punkten der Komponenten auftritt, welche die „Faltenpunkte“ oder kritischen Punkte der Mischungen angibt. In diesen kritischen Punkten werden die koexistierende Dampf- und Flüssigkeitsphase identisch und die kontinuierlich zusammenhängende Fläche für Dampf und Flüssigkeit zeigt eine Umbiegung, die durch die Lage der Faltenpunktskurve charakterisiert ist.

In Dreistoffsystemen liegen die kritischen Punkte für Gleichheit von Flüssigkeit und Dampf auf einer Fläche, der Faltenpunktsfläche oder kritischen Fläche, so in Fig. 205 die Fläche $K_A K_A' K_{B_1} K_{B_2}$. Stellen wir das ternäre System statt dessen durch ein dreiseitiges Prisma

dar mit der Zusammensetzung des Gemisches in der dreieckigen Grundfläche und der Temperatur als Kante senkrecht dazu, so verbindet die Faltenpunktsfläche die drei Faltenpunktskurven der binären Gemische, die je auf einer Seitenfläche des Prismas liegen. Befinden sich alle Sättigungsflächen des ternären Systems unterhalb der Faltenpunktsfläche, so treten die kritischen Erscheinungen nur an ungesättigten Lösungen auf und die kritische Fläche zeigt keine Unterbrechung. Wichtiger für Fragen der pneumatolytischen Reaktionen sind jedoch die Fälle, wo die Faltenpunktsfläche eine oder mehrere Sättigungsflächen schneidet und somit die kritischen Erscheinungen bei Gegenwart von festen Phasen auftreten (ternärer P-Q-Typus). Es sind dann kritische Endpunkte und ihre Verbindungslinien als kritische Endpunktskurven vorhanden, die eine große Mannigfaltigkeit aufweisen können. Wir betrachten jedoch nur die einfachsten Fälle, die auch experimentell geprüft wurden und sich leicht übersehen lassen.

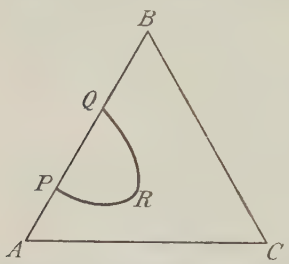


Fig. 204. Ternäres System mit P-Q-Typus des binären Teilsystems A-B.

Zunächst nehmen wir an, daß zwei der Komponenten A und B kritische Endpunkte bilden, wie etwa in dem von SMITS untersuchten

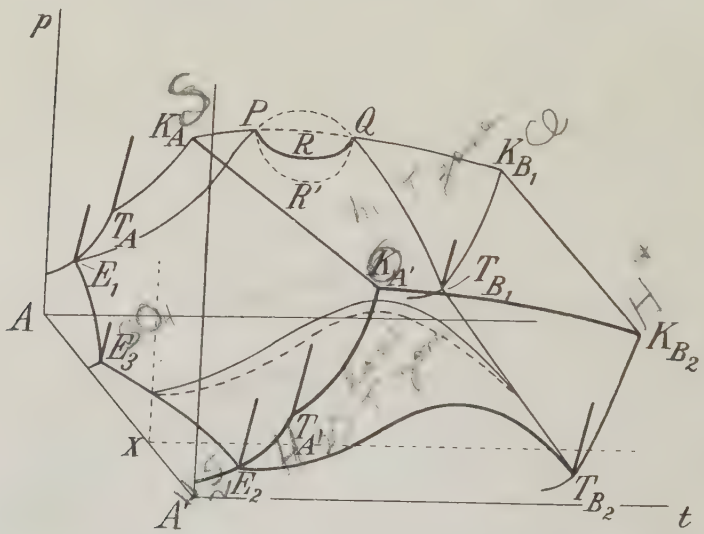


Fig. 205. Dreistoffsystem von A-A'-B (AB vom P-Q-Typus) (nach SMITS).

System Äther-Anthrachinon. Die dritte Komponente C liefert sowohl mit A wie mit B eine ununterbrochene kritische Kurve. Hierfür kommt z. B.

Alkohol[1]) oder Naphthalin[2]) in Betracht. Fügt man den Mischungen von Äther und Anthrachinon Alkohol zu, so nähern sich die kritischen Endpunkte mehr und mehr, bis sie schließlich in einem Punkt R zusammenfallen, wie in Fig. 204 angedeutet.

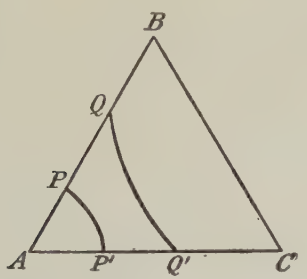


Fig. 206a. Ternäres System mit den Teilsystemen A-B und A-C vom P-Q-Typus.

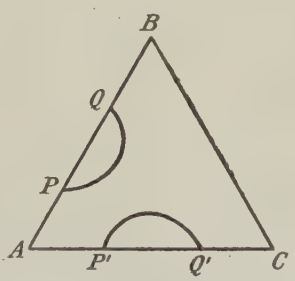


Fig. 206b.

In Fig. 205 ist das vollständige p-t-x-Diagramm in einfacher Darstellung nach A. SMITS (s. o.) gegeben für eine Komponente B, welche mit zwei leichtflüchtigen Komponenten A und A′ zusammentritt. Das Teilsystem A-B hat P-Q-Typus, das Teilsystem A′-B den einfachen Typus SO_2-CO_2, desgleichen das System A-A′. Wichtig ist das Auftreten einer doppelten Dreiphasenfläche für festes B, Lösung L und Dampf G, die z. B. für die Konzentration x spezieller in ihrem Schnitt dargestellt ist. Der obere (ausgezogene) Teil des Schnitts entspricht der Koexistenz fest-flüssig, der untere (gestrichelte) der Koexistenz fest-gasförmig. Faltenpunkte gesättigter Lösungen liegen auf den Kurven PRQ und PR′Q[3]).

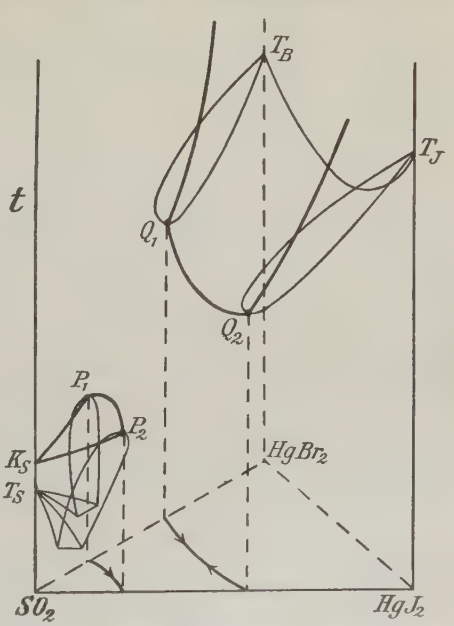


Fig. 207. Kritische Erscheinungen im System $HgBr_2$-HgJ_2-SO_2 (nach NIGGLI).

Weist aber sowohl das System A, B wie das System A, C kritische Endpunkte auf, so projizieren sich die ternären Endpunktskurven

[1]) A. SMITS, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 1910, **19**, 296.

[2]) A. PRINS, ibid. 204.

[3]) Vergl. A. SMITS und E. C. WITSENBURG, Proceed. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. Okt. 1909; Aug. 1911; Sept. 1912; A. PRINS, Okt. 1912.

im einfachsten Fall wie in Fig. 206a. Natürlich kann auch die in Fig. 206a. gezeichnete Einschnürung des Streifens PP'Q'Q so weit gehen, daß zwei getrennte Gebiete entstehen (Fig. 206b). Mehrere der hier vorliegenden Möglichkeiten wurden von SMITS[1]) theoretisch erläutert.

Ein Beispiel für Fig. 206a ist im System SO_2—$HgBr_2$—HgJ_2 von P. NIGGLI[2]) bearbeitet worden. Quecksilberbromid (Schmelzpunkt 236,5°) und -jodid (Schmelzpunkt 255,5°) bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen mit Minimum. Für die kritischen Daten der schwefligen Säure wurde gefunden t_K 157,6° und p_K = 79 Atm. $HgBr_2$ allein erhöht die kritische Temperatur des SO_2 bis 159,4°, wo mit ca. 1,5 Gew.-% $HgBr_2$ der kritische Endpunkt erreicht ist. HgJ_2 ist noch weniger in kritischer schwefliger Säure löslich, indem der kritische Endpunkt schon bei 158,2° und ca. 0,7% HgJ_2 auftritt. Bei höherer Temperatur erhöht sich die Löslichkeit der Halogenide in der fluiden Phase erheblich. So ergab sich, daß im System SO_2—HgJ_2 bei 254° ca. 6,2% HgJ_2 und im System SO_2—$HgBr_2$ bei 230° ca. 8,5% $HgBr_2$ in fluider Auflösung vorhanden sind. Die zweite Kurve der kritischen Endpunkte konnte wegen zu hoher Drucke nicht bestimmt werden. Wahrscheinlich besitzt diese Kurve ein Minimum. In Fig. 207 ist das txy-Raumdiagramm (x und y geben die Konzentration an) für das System SO_2—$HgBr_2$—HgJ_2 schematisch wiedergegeben. Durch einen Vergleich mit Fig. 199 (S. 345) wird man diese Figur leicht deuten können.

Auf die Diagramme mit dem Volumen der Phasen und der Konzentration als Variabeln, die sich nach SMITS für die Klärung der theoretisch immerhin schwierigen kritischen Verhältnisse gut eignen, soll hier nicht eingegangen werden[3]).

Als Besonderheit erwähnt NIGGLI den Umstand, daß $HgBr_2$ und HgJ_2 sich aus dem fluiden und gasförmigen SO_2 in großen, schönen Kristallen ausscheiden, was zu der grobkristallinen Ausbildung der Pegmatite offenbar in Beziehung steht.

IV. Synthetische Vorversuche über pneumatolytische und pyrohydatogene Mineralbildung (ohne Anwendung von höherem Druck)

Für die Erforschung der Mineralbildung aus magmatischen Gasen erscheint es notwendig, zunächst das Verhalten der nicht oder wenig flüchtigen Körper, die an Bildungen dieser Art teilnehmen, kennen zu lernen. Solche Vorversuche können also im offenen Tiegel ausgeführt werden, und die Gleichgewichtserscheinungen entsprechen den im Abschnitt A dieses Buches besprochenen. Leitelemente der pneumato-

[1]) A. SMITS, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 1912, **21**, 149. Untersuchungen im System Äther-Anthrachinon-Naphthalin.

[2]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **75**, 161; Zentralbl. f. Min. 1912, 321. Es muß bemerkt werden, daß diese Abhandlungen einige theoretische Unrichtigkeiten enthalten, die später (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **77**, 321) korrigiert wurden. Auch das System H_2O-K_2O-SiO_2 gehört wohl hierhin, obwohl dort noch mehrere Verbindungen auftreten, die das System komplizieren (sonst Typus der Fig. 204); s. G. W. MOREY und E. J. WILLIAMSON, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1918, 50—84; vergl. S. 372ff.

[3]) Anwendung auf das System Äther-Alkohol-Anthrachinon und HgJ_2-$HgBr_2$-SO_2 s. bei P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **77**, 1912, 324ff.

lytischen Mineralbildung sind Fluor[1]) und Bor, während in den Erzgängen, die mit der Kristallisation von Magmen genetisch verknüpft sind, die Metallverbindungen meist als Sulfide und Sulfosalze oder auch als Arsenide, Antimonide, Selenide, Telluride (im allgemeinen Lamprite) hervortreten. Auch die Karbonate und Silikate stehen in diesem Zusammenhang einander nahe. Über diese Gruppen soll nachfolgend das Wesentliche mitgeteilt werden.

1. Kryolith und Verwandte

Natürliches Natriumfluorid wurde als Villaumit beobachtet[2]).

Eine pneumatolytische Fluorverbindung, die der Schmelzuntersuchung leicht zugänglich ist, ist der Kryolith $AlF_3 \cdot 3\,NaF$. Das Mineral wurde in größeren Mengen nur bei Ivigtut in West-Grönland beobachtet, und zwar als pneumatolytische Begleitmasse eines in Gneis intrudierten Granitstocks. Eine ausführliche neuere Beschreibung des Vorkommens findet sich bei R. BALDAUF[3]). O. MÜGGE[4]) und R. NACKEN[5]) wiesen eine umkehrbare Umwandlung des Minerals nach. Das Gleichgewichtsschema lautet

$$\text{monoklin} \overset{\text{ca. } 570^\circ}{\rightleftarrows} \text{regulär} \overset{1000^\circ}{\rightleftarrows} \text{Schmelze}.$$

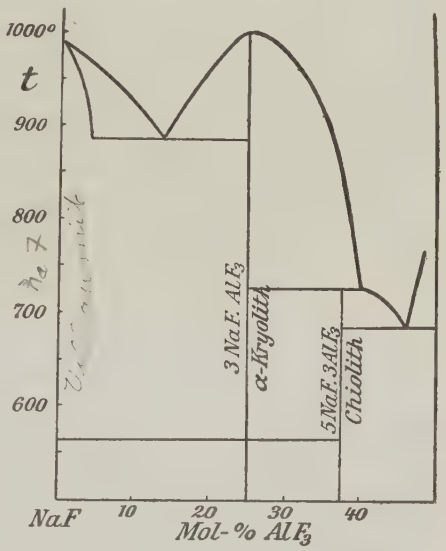


Fig. 208. System $AlFl_3$-NaFl (Kryolith-Chiolith-Diagramm).

Der mit Kryolith verwandte Kryolithionit $2\,AlF_3 \cdot 3\,NaF \cdot 3\,LiF$ (N. V. USSING[6]), ebenfalls von Ivigtut, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur regulär und schmilzt bei ca. 710°.

Die Kryolithbildung aus gemischten Schmelzen von NaF und AlF_3 ist (mit Rücksicht auf die elektrolytische Darstellung von Aluminium) in letzter Zeit vielfach

[1]) Fluor wurde von A. GAUTIER auch in Mineralwässern nachgewiesen (Compt. rend. **158**, 1914, 1389, 1631). Der Borgehalt nimmt nach H. FONZES-DIACON und FABRE mit der Temperatur der Thermen zu (ebendort S. 1541).

[2]) S. z. B. A. LACROIX, Compt. rend. **166**, 1918, 539, der den Villaumit neben Eudialyt und Katapleiit in Hohlräumen eines Nephelinsyenits beobachtete.

[3]) R. BALDAUF, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1910, **18**, 432.

[4]) O. MÜGGE, Zentralbl. f. Min. 1908, 35.

[5]) R. NACKEN, Zentralbl. f. Min. 1908, 40.

[6]) N. V. USSING, Zeitschr. f. Kristall. 1907, **43**, 88. Vergl. auch F. CORNU, Zentralbl. f. Min. 1908, 546.

untersucht worden[1]). Fig. 208 gibt das Gleichgewichtsdiagramm nach FEDOTIEW und ILJINSKY wieder. Auch die Ergebnisse der übrigen Forscher stimmen damit im großen ganzen überein. Neben dem Kryolith ist eine Verbindung $5\,NaF \cdot 3\,AlF_3$ vorhanden, die als Mineral (Chiolith) von Miask im Ural bekannt ist. Geschmolzener und auch fester Kryolith ist ein gutes Lösungsmittel für Al_2O_3. Das Eutektikum zwischen beiden liegt erst bei 33 Mol.-% Al_2O_3 (937°). Aus der eutektischen Schmelze scheiden sich Mischkristalle von Kryolith und Al_2O_3 mit 20 Mol.-% Al_2O_3 ab.

P. PASCAL[2]) untersuchte das binäre System Kryolith-Flußspat (Mischkristallbildung mit Lücke von 20,5 bis 50 Gew.-% CaF_2, Eutektikum bei 905° und 25,4% CaF_2, 74,6% Kryolith) und das ternäre System Kryolith—Flußspat—Tonerde. Im letzteren wurde ein ternäres Eutektikum bei 868° und 59,3% Kryolith, 23,0% Flußspat und 17,7% Tonerde nachgewiesen.

PUSCHIN und BASKOW (l. c.) bearbeiteten eine Anzahl weiterer binärer Systeme von Alkalifluoriden und solchen zweiwertiger (Pb, Cd, Zn, Ba) und dreiwertiger Metalle (Al, Fe). Schmelzen mit Aluminiumchlorid ließen sich wegen der großen Flüchtigkeit dieser Verbindung nur teilweise zu Gleichgewichtsbestimmungen verwenden.

Calciumfluorid bildet reguläre Mischkristalle mit Yttriumfluorid (bis ca. 50 Gew.-% YF_3) und mit Cerfluorid bis wenigstens 55,8 Gew.-% CeF_3. Die ersten kommen als Mineral Yttrofluorit in Pegmatit vor, die letzteren sind nur künstlich dargestellt[3]).

In chemischer Beziehung interessant ist die Beobachtung O. B. BÖGGILDS (Medd. om Grönld. **51**, 1915, 427—433) eines Leifit genannten Natriumalumofluorosilikates von außerordentlich saurem Charakter in gewöhnlichen Pegmatiten, desgl. von Dahllit (vgl. S. 255) (Carbanato-Phosphat des Calciums) s. ebenda S. 434ff.

Über Fluokarbonate als pneumatolytische Bildungen, insbesondere Bastnäsit [Ce, La, Di] $F \cdot CO_3$ und Parisit $[Ce_2F]\,[CaF]\,(CO_3)_3$, s. u. a. A. LACROIX, Bull. soc. franç. **38**, 1915, 108—135.

2. Andere Halogenide

Die Bildung von Apatit $Ca(Cl, F)_2 \cdot 3\,Ca_3(PO_4)_2$ aus Schmelzen nach der Untersuchung von R. NACKEN wurde schon S. 253f., 271f. ausführlich besprochen. Die qualitativen Versuche von DAUBRÉE[4]) über die Bildung von Apatit durch die Einwirkung von heißen Chlorphosphordämpfen auf Calciumkarbonat haben noch keine Fortsetzung vom neueren Standpunkt gefunden, ebensowenig diejenigen von DEBRAY[5]) und WEINSCHENK[6]) über die Apatitbildung durch die Reaktion von überhitzten Calciumchloridlösungen mit phosphorsauren Salzen.

Schmelzen aus Calciumfluorid und Calciummetasilikat kristallisieren nach B. KARANDÉEFF[7]) im einfachen eutektischen Schema

---

[1]) P. FEDOTIEW und W. ILJINSKY, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1913, **80**, 113. — N. PUSCHIN und A. BASKOW, ibid. 1913, **81**, 347. — R. LORENZ, A. JABS und W. EITEL, ibid. 1913, **83**, 39.

[2]) P. PASCAL, Zeitschr. f. Elektroch. 1913, **19**, 610.

[3]) TH. VOGT, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1914, II, 9.

[4]) A. DAUBRÉE, Compt. rend. 1851, **32**, 625.

[5]) H. DEBRAY, Compt. rend. 1861, **52**, 44.

[6]) E. WEINSCHENK, Zeitschr. f. Kristall. 1890, **17**, 489.

[7]) B. KARANDÉEFF, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1910, **68**, 188.

(Eutektikum 1130° und 38,2 Gew.-% CaF_2) Entsprechend seinem Umwandlungspunkte bei 1190° kristallisiert das Silikat aus den Schmelzen teils als Pseudowollastonit, teils als Wollastonit aus (vergl. S. 194). Im geschmolzenen Calciumchlorid ist das Silikat nur sehr wenig löslich; das Eutektikum liegt nur etwa 8° unterhalb des Chloridschmelzpunktes.

3. Borate

In bezug auf das schmelzflüssige Verhalten der Borate sind besonders Untersuchungen von W. GUERTLER[1]) zu erwähnen. Sie sind vor allem dadurch interessant, daß die Schmelzen aus B_2O_3 und Metalloxyd z. T. nur beschränkt mischbar sind. Es wurden drei Gruppen von binären Systemen beobachtet: 1. solche, die von 0—100% B_2O_3 einheitliche Schmelzen liefern; 2. Systeme mit beschränkter Mischbarkeit unterhalb einer erreichbaren kritischen Mischtemperatur; 3. Systeme mit beschränkter Mischbarkeit bis zu den höchsten Temperaturen. Die speziellen Ergebnisse der GUERTLERschen Untersuchung weisen im übrigen keine Beziehungen zum petrographischen Vorkommen auf (einfache wasserfreie Borate sind in der Natur sehr selten, die pneumatolytischen Borverbindungen, wie Turmalin, Datolith, Axinit sind kieselsäurehaltig und haben meist eine verwickelte Zusammensetzung. Die statistische Bearbeitung des Turmalins als polynäre Kristallart wurde schon S. 294ff. gegeben.

Einige Systeme aus Silikat und Borat (Li_2SiO_3—$LiBO_2$ und Na_2SiO_3—$NaBO_2$) hat VAN KLOOSTER[2]) untersucht. In beiden Fällen wurde ein Eutektikum mit besonders bei den Lithiumverbindungen erheblicher, beiderseitiger Mischkristallbildung beobachtet.

Über saure Borate berichtete J. PONOMAREFF[3]); interessante Angaben über die erzwungene spontane Kristallisation von B_2O_3 finden sich dort.

4. Carbonate, Titanate, Silikate, Aluminate usw.

Zur Untersuchung der Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2, sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali- und Alkali-Aluminatschmelzen studierte P. NIGGLI[4]) die Systeme K_2O—TiO_2—CO_2 und Na_2O—TiO_2—CO_2 zwischen 800 und 1000°, in denen als feste Phasen hauptsächlich K_2CO_3 und $K_2Ti_2O_5$ bezw. Na_2CO_3, $Na_2Ti_2O_5$ und $Na_8Ti_5O_{14}$ auftreten. Im System K_2O—TiO_2—CO_2 können bei höheren Temperaturen auch kalireichere Titanate nach Art der Verbindung K_2TiO_3 vorkommen. Beim System Na_2O—TiO_2—CO_2 liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, doch gelingt es auch hier, ein einfaches Diagramm für die Gleichgewichte zu entwerfen, wenn man dieses auf das ternäre System Na_2CO_3—Na_2TiO_3—$Na_2Ti_2O_5$ bezieht. Das Titanat $Na_8Ti_5O_{14}$ ist optisch leicht zu charakterisieren; die aus natriumcarbonatarmen oder -freien Schmelzen entstehenden Kristallarten, welche wahrscheinlich eine Zusammensetzung $Na_2Ti_3O_7$ besitzen, zeigen große Ähnlichkeit mit $K_2Ti_2O_5$. Bemerkenswert ist, daß TiO_2 und SiO_2 als solche in carbonathaltigen Schmelzen bei gewöhnlichem Druck nie beständig sein können. NIGGLI vergleicht das Verhalten von SiO_2 und TiO_2 im Schmelzfluß mit dem des Wassers in wässerigen Lösungen, so daß man den verschiedenen Dioxydgehalt der bekannten Verbindungen eher mit dem verschiedenen Kristallwassergehalt der Salze in Parallele setzen kann. Einige bemerkens-

[1]) W. GUERTLER, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1904, **40**, 225.
[2]) H. S. VAN KLOOSTER, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1910, **69**, 135.
[3]) J. PONOMAREFF, Zeitschr. f. anorg. Ch. **89**, 1914, 383—392.
[4]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Ch. **98**, 1916, S. 241—326.

werte Unterschiede der Silikat- und Titanatsysteme berühren die Verwandtschaft von Na_2O und K_2O zu SiO_2 und TiO_2; während beim Natrium die alkalireichsten Verbindungen Na_2SiO_3 und $Na_8Ti_5O_{14}$ sind, wurden beim Kalium nur die Verbindungen $K_2Si_2O_5$ und $K_2Ti_2O_5$ angetroffen. Des weiteren wurden die experimentellen Untersuchungen auf die Systeme K_2O—CaO—CO_2 und Na_2O—CaO—CO_2 ausgedehnt (Fig. 209 f.), in welchen der interessante und wichtige Fall einer Kristallisation unter Siedeerscheinungen einer Komponente (CO_2) verwirklicht ist. Die Doppelsalze[1]) $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$ und $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$ werden als optisch-negative einachsige Kristalle beschrieben, welche aus allen Schmelzen mit mehr als ca. 40 Mol.-% $CaCO_3$ primär kristallisieren. Bei mehr als 50% $CaCO_3$ tritt im System Na_2O—CaO—CO_2 Calcit auf, im System K_2O—CaO—CO_2 aber vermutlich ein zweites Doppelsalz, worüber die Untersuchungen noch im Gange sind. Bemerkenswert sind die weitgehenden Analogien der Systeme Na_2CO_3—$CaCO_3$

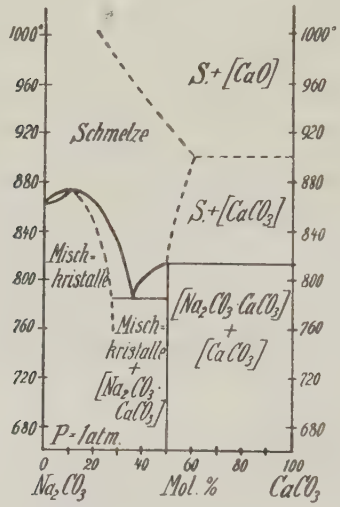


Fig. 209. System Na_2CO_3-$CaCO_3$-CO_2 bei Atmosphärendruck (nach Niggli).

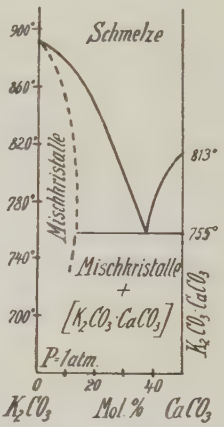


Fig. 210. System K_2CO_3-$CaCO_3$-CO bei Atmosphärendruck (nach Niggli).

und K_2CO_3—$CaCO_3$ zu den entsprechenden Sulfatsystemen, welche H. Müller[2]) und W. Grahmann[3]) untersuchten. In den quaternären Systemen K_2O—CaO—CO_2—SiO_2 oder —TiO_2 bezw. Na_2O—CaO—CO_2—SiO_2 oder —TiO_2 wurden einfache Verhältnisse angetroffen; in den kaliumhaltigen Systemen tritt TiO_2 mit CaO stets im Verhältnis 1 : 1 zu Perowskit zusammen. Sobald TiO_2 in größeren molekularen Mengen als $CaCO_3$ anwesend ist, tritt beim Erstarren das Alkalititanat $K_2Ti_2O_5$ auf. Die große Beständigkeit des Perowskit-Gleichgewichts $CaCO_3 + TiO_2 \rightleftarrows CaTiO_3 + CO_2$ im Sinne des Pfeiles nach rechts bei Temperaturen, welche für Vorgänge der Kontaktmetamorphose (s. Abschn. F) wohl in Betracht kommen, ist von hohem petrologischem Interesse. Ähnliche Verhältnisse trifft man auch im System Na_2O—CaO—TiO_2—CO_2 an, dessen quantitative Untersuchung allerdings fast unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnete. Im Prinzip zeigen die entsprechenden Silikatsysteme ein ganz ähnliches Verhalten wie die Carbonatschmelzen im Gleichgewichte mit

[1]) Über Hydrate dieser Salze s. Baree, Compt. rend. **154**, 1912, 279 f.
[2]) H. Müller, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. XXX; Dissert. Göttingen 1909.
[3]) W. Grahmann, Zeitschr. f. anorg. Ch. **81**, 1913, S. 257.

TiO_2; solange die ursprünglich vorhandene Menge $CaCO_3$ mindestens doppelt so groß ist als diejenige an SiO_2, bildet sich immer das Calciumorthosilikat Ca_2SiO_4, welches an sich gegenüber den Carbonatschmelzen fast ganz indifferent verbleibt. Das Metasilikat $CaSiO_3$ (Wollastonit) dagegen wird in carbonatischen Schmelzen völlig zersetzt, und zwar unter Bildung von Kalisilikaten bezw. bei überschüssigem $CaCO_3$ unter Abscheidung des Orthosilikates und Entbindung einer äquivalenten Menge CO_2. Neben Calcit kann daher zwischen 300 und 900° und bei 1 atm CO_2-Druck nur Ca_2SiO_4 stabil sein, die kontaktmetamorphe Calcit-Wollastonit-Paragenese (s. Abschnitt F) muß demnach anderen Temperatur- und Druckbedingungen angehören, desgleichen muß SiO_2 neben $CaCO_3$ ebenfalls nur bei niederen Temperaturen auftreten können. Endlich wurden in der genannten Arbeit P. Niggli die Gleichgewichte zwischen den Schmelzen von Alkalicarbonaten und den Alkalialumo-

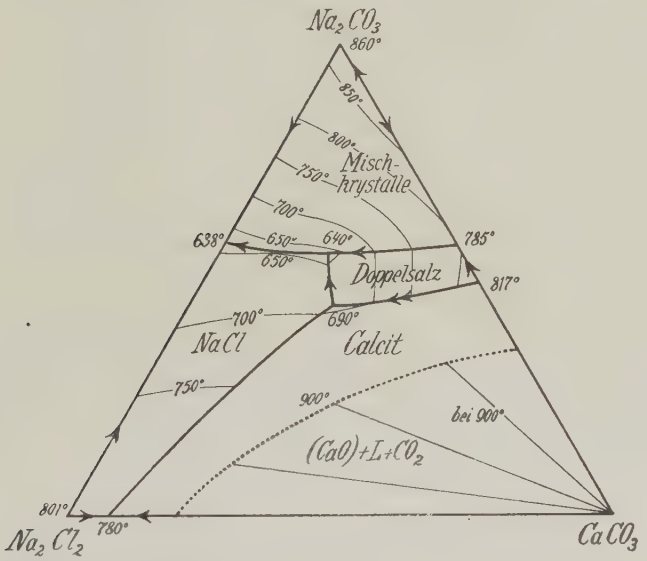


Fig. 211. Das System Na_2Cl_2-Na_2CO_3-$CaCO_3$ bei 1 Atm. Druck (nach Niggli).

silikaten eingehend untersucht. Im System K_2O—Al_2O_3—SiO_2—CO_2 erhält man den Kalinephelin $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, welcher schon früher auch von anderen Forschern (Gorgeu, Weyberg u. a.) bei Verschmelzung von Kaolin mit K_2CO_3, KCl, KFl usw. dargestellt worden ist, desgleichen gelegentlich bei Untersuchungen über hydrothermale Reaktionen (vgl. S. 375). Bemerkenswert ist, daß in sämtlichen bekannten Alkalialumosilikaten (Kalinephelin, Leucit, Orthoklas, Nephelin, Albit) stets das Verhältnis von $R_2O : Al_2O_3 = 1:1$ ist, während die Kieselsäure in wechselnden Proportionen gewissermaßen dem verschiedenen Kristallwassergehalt von Salzen vergleichbar (s. o.) auftritt. Dieselbe Gesetzmäßigkeit ist bei den Alkaliglimmern, den Mineralien der Sodalith-Cancrinit-Gruppe[1]) sowie beim Analcim zu beachten (vergl. auch Wernadsky, N. Jahrb. f. Min. 1902, II, 190). Bei der Differentiation der magmatischen Gesteine sind die verschiedenen Silifizierungsstufen der einzelnen Kristallarten besonders charakteristisch, die Rolle, welche bei den hier untersuchten

[1]) In dieser Beziehung besonders wichtig erscheinen petrographische Beobachtungen von W. G. Foye, Amer. Journ. of sc. [4] **40**, 1915, 413—436.

Carbonatschmelzen die Moleküle K_2CO_3 und Na_2CO_3 spielten, kann in der Natur von Chloriden, Sulfaten, Chromaten, Alkalihydroxyden und vom Wasser übernommen werden, so daß bei den im Magma gegebenen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen Wanderungen und Gleichgewichtsverschiebungen eine verschiedene Ausbildung der Bestandteile herbeiführen müssen. Das System Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—CO_2 ist noch nicht näher untersucht; die älteren Versuche von GORGEU auf diesem Gebiete bedürfen einer Nachprüfung. Für das System K_2O—Al_2O_3—SiO_2—CO_2 wird von NIGGLI ein schematisches Diagramm der Löslichkeitsbedingungen gegeben, in welchem die Schwerlöslichkeit des Kalinephelins besonders deutlich in die Erscheinung tritt.

Untersuchungen an Carbonat- und Chloridschmelzen[1]) bei 1 atm CO_2-Druck führte gleichfalls P. NIGGLI aus. Das System K_2CO_3—Na_2CO_3 ist durch ein Minimum in der lückenlosen Reihe von Mischkristallen bei 46 Mol.-% K_2CO_3 und 712° Temperatur gekennzeichnet. Auch in dem System $Na_2Ca(CO_3)_2$—$K_2Ca(CO_3)_2$ ist ein Minimum der Mischkristallreihe bemerkenswert. Das ternäre System K_2CO_3—Na_2CO_3—$CaCO_3$ kann durch die Verbindungslinie der darstellenden Punkte für die genannten Doppelsalze in zwei Teilfelder geteilt werden, von denen das eine zwischen den Doppelsalzen und den reinen Alkalicarbonaten besonders durch das Auftreten eines Sattelpunktes (vgl. S. 142) interessant ist. Dieser entsteht durch das Vorhandensein eines Maximums in der Mischkristallreihe zwischen $NaCO_3$ und $Na_2Ca(CO_3)_2$ sowie durch ein Minimum in dem System K_2CO_3—Na_2CO_3. Ferner beansprucht das System Na_2Cl_2—Na_2CO_3 - $CaCO_3$ besonderes Interesse dadurch, daß in ihm die Bedingungen einer primären Kristallisation des Calcits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (um 700°) enthalten sind, so daß unter sehr geringen CO_2-Dissoziationsdrucken (nach JOHNSTON um ca. 20 mm Hg) die Kristallisation des Calciumcarbonates eingeleitet werden kann. Allerdings werden im Sinne des Zustandsdiagramms die primär ausgeschiedenen Calcitkristalle bei weiterer Abkühlung wieder resorbiert unter Bildung von $Na_2Ca(CO_3)_2$ bis zur eutektischen Erstarrung bei 640° (Fig. 212). In SiO_2-armen Alkalimagmen kann Calcit bekanntlich auch als primärer Gemengteil in nahezu oberflächlich erstarrten Eruptivgesteinen auftreten. In diesen Ergebnissen ist auch ein wichtiger Beitrag zur Theorie der endogenen Kontaktmetamorphosen und der Assimilationsprozesse enthalten.

5. Lamprite

Wir teilen die Systeme dieser Gruppe folgendermaßen ein:

a) Binäre Systeme aus Metall und Schwefel, Arsen, Antimon, Selen oder Tellur, wie auch solche aus den zuletzt genannten Elementen untereinander.

b) Systeme aus zwei Metallen und Schwefel.

c) Ternäre und Mehrstoffsysteme aus Metallen und den übrigen genannten Elementen (Sulfosalze z. T.).

a) Binäre Systeme aus Metall und Schwefel, Arsen, Antimon, Selen oder Tellur, wie auch solche aus den zuletzt genannten Elementen untereinander

Synthetische Untersuchungen über die Bildung der Metallsulfide, -arsenide usw. aus der Schmelze sind besonders von metallographischer Seite ausgeführt worden. Zusammenstellungen der Ergebnisse verdanken

[1]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Chem. **106**, 1919, 126—142.

wir SACK[1]) bis 1903, JAENECKE[2]) bis 1910, BORNEMANN[3]) und GUERTLER[4]). Weil eine erneute Kompilation hier zu weit führen würde, sind die mineralogisch in Frage kommenden Systeme tabellarisch zusammengestellt mit der zugehörigen Literatur. Es wurden meist nur die neuesten Arbeiten angeführt, weil sich die älteren Angaben über den Gegenstand

	Schwefel	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
Mangan . . .		1	2		
Eisen	3	4	5		
Nickel	6	7	8		
Kobalt . . .	9	10	11		
Kupfer . . .	12	13	14	15	16
Zink		17	18		
Molybdän . .					
Ruthenium . .					
Silber	19	20	21	22	23
Kadmium . . .		24	25		26
Zinn	27	28	29	30	31
Platin		32	33		
Gold			34		35
Quecksilber . .				36	37
Blei	38	39	40	41	42
Wismut . . .	43	44	45	46	47
Arsen	48				
Antimon . . .	49	50			
Selen	51	52	53		
Tellur	54	55	56		

1. SCHOEN, Metallurgie 1911, **8**, 737; W. GUERTLER, Metallogr. **I**, 1912, 827, Berlin.
2. WILLIAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1907, **55**, 3.
3. Vergl. S. 214f. und 376ff.
4. FRIEDRICH, Metall. 1907, **4**, 129; A. BEUTELL und F. LORENZ, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 10—22; **1915**, 359—373.
5. KURNAKOW und KONSTANTINOW, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1908, **58**, 5. ISKÜLL, Zeitschr. f. Kristall. 1907, **42**, 377.
6. BORNEMANN, Metall. 1910, **7**, 667.
7. FRIEDRICH, Metall. 1907, **4**, 200; A. BEUTELL, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 49; über Maucherit, Ni_4As_3 s. CH. PALMER, Zeitschr. f. Krist. **54**, 1915, 433—441. Econ. Geol. **9**, 1914, 664—674.
8. LOSSEW, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1908, **49**, 63.
9. FRIEDRICH, Metall. 1908, **5**, 212.
10. FRIEDRICH, Metall. 1908, **5**, 150; A. BEUTELL und F. LORENZ, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 10—22; nebst metallographischem Vergleich natürlichen Speis-

[1]) D. M. SACK, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1903, **35**, 249. (Auch in Buchform erschienen.)
[2]) E. JAENECKE, Kurze Übersicht über sämtliche Legierungen, Hannover 1910.
[3]) K. BORNEMANN, Metallurgie 1909, 6ff.
[4]) W. GUERTLER, Metallographie, Berlin 1912.

kobalts und Chloanthits ebendort S. 180—185 und 206—221. Für die genetische Bedeutung dieser Versuche bezüglich der pneumatolytischen Entstehung von Speiskobalt und Chloanthit s. A. BEUTELL, ebendort S. 433—441, 460—475. Als weitere Temperaturgrenze bei der Bildung der Gänge mit diesen Erzen gibt BEUTELL 385° an, bei welcher die Bildung höherer Arsenide beginnt. Die Paragenese von Rotnickelkies mit den hohen Kobaltarseniden erfordert 450°, doch dürfte diese Temperatur die obere Grenze angeben.

11. LEWKONJA, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1908, **59**, 307. DUCELLIEZ, Compt. rend. 1910, **150**, 98.
12. HEYN und BAUER, Metall. 1906, **3**, 73; über Mooskupfer s. A. BEUTELL, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 14—28.
13. FRIEDRICH, Metall. 1908, **5**, 529; L. H. BORGSTRÖM, Geol. Fören. i. Stockh. Förhdl. **38**, 1916, 95—100, fand, daß die im Erstarrungsdiagramm nicht gefundene Verbindung Cu_6As als Algodonit einheitlich kristallisiert existiert, daß aber eine Verbindung Cu_9As (Whitneyit) ein Gemenge von Cu_6As und Cu ist. Nach dem Umschmelzen ist auch der Algodonit inhomogen, entsprechend dem Zustandsdiagramm.
14. PARRAVANO u. VIVIANI, Atti Acc. d. Lincei Roma 1910, **19**, I, 835.
15. FRIEDRICH u. LEROUX, Metall. 1908, **5**, 355.
16. CHIKASHIGÉ, Zeitschr. f. anorg- Ch. 1907, **54**, 54.
17. FRIEDRICH u. LEROUX, Metall. 1906, **3**, 478; W. HEIKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **118**, 1921, 264—268.
18. MÖNKEMEYER, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, **43**, 187. SCHEMTSCHUSCHNY, ibid. 1906, **49**, 386.
19. JAEGER u. VAN KLOOSTER, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **78**, 248 (s. Fig. 212). S. auch A. BEUTELL, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 14—28, über Zerfall des Silbersulfids in höheren Temperaturen und die Haarsilberbildung.
20. FRIEDRICH u. LEROUX, Metall. 1906, **3**, 194; HEIKE u. LEROUX, Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 119—126.
21. PETRENKO, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1906, **50**, 141. LIEBISCH, Sitz.-Ber. Akad. Berlin 1910, 365.
22. FRIEDRICH u. LEROUX, Metall. 1908, **5**, 355; G. PELLINI, Gazz. chim. ital. **45**, I, 533 f.
23. PELLINI u. QUERCIGH, Atti Acc. d. Lincei Roma 1910, **19**, II, 415. Die Verbindung AgTe wurde als Empressit von W. M. BRADLEY (Amer. Journ. of Sc. [4] **38**, 1914, 163; **39**, 1915, 223) beschrieben.
24. SCHEMTSCHUSCHNY, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1913, **45**, 1137 (nach einem Ref.).
25. KURNAKOW u. KONSTANTINOW, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1908, **58**, 16. TREITSCHKE, ibid. 1906, **50**, 217. ISKÜLL, Zeitschr. Kristall. 1907, **42**, 374.
26. KOBAYASHI, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1911, **69**, 1.
27. BILTZ u. MECKLENBURG, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1909, **64**, 231.
28. PARRAVANO u. DE CESARIS, Atti Acc. d. Lincei Roma, 1911, **20**, I, 593.
29. KONSTANTINOW u. SMIRNOW, Journ. russ. phys. Ch. Ges. 1911, **43**, 1201 (nach einem Ref.). LOEBE, Metall. 1911, 8, 7.
30. BILTZ u. MECKLENBURG, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1909, **64**, 232.
31. KOBAYASHI, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1911, **69**, 1.
32. FRIEDRICH u. LEROUX, Metall. 1908, **5**, 148.
33. FRIEDRICH u. LEROUX, Metall. 1909, **6**, 1.
34. VOGEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1906, **50**, 153.
35. PELLINI u. QUERCIGH, Atti Acc. d. Lincei Roma, 1910, **19**, II, 415. COSTE, Compt. rend. 1911, **152**, 859. Über Moosgold, aus Goldseleniden und -telluriden gebildet, s. A. BEUTELL, Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 14—28.

36. Pellini u. Sacerdoti, Atti Acc. d. Lincei Roma, 1909, **18**, II, 211.
37. Pellini u. Aureggi, wie 36.
38. Friedrich u. Leroux, Metall. 1905, **2**, 538.
39. Friedrich, Metall. 1906, **3**, 46.
40. Leroux, Compt. rend. 1913, **156**, 1764. Loebe, Metall. 1911, **8**, 7.
41. Friedrich u. Leroux, Metall. 1908, **5**, 355.
42. Fay u. Gillson, Amer. chem. Journ. 1902, **27**, 81; P. Saldau, Ann. de l'Inst. d. Mines St. Petersb. **4**, 228ff. Ref. N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 21.
43. Aten, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, **47**, 386.
44. Friedrich u. Leroux, Metall. 1908, **5**, 149.
45. Hüttner u. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, **44**, 131. Parravano u. Viviani, Atti Acc. d. Lincei Roma 1910, **19**, I, 835.

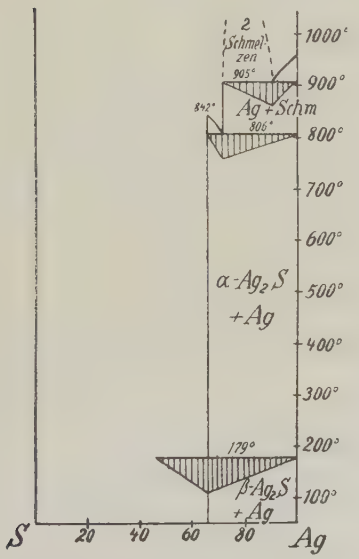


Fig. 212. Das System Ag-S (nach Jaeger und van Klooster).

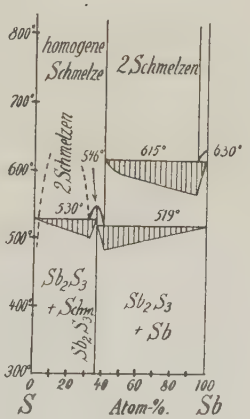


Fig. 213. Das System Sb-S nach Jaeger und van Klooster).

46. Parravano, Gazz. chim. ital. 1913, **43**, 201 (nach einem Ref.).
47. Mönkemeyer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, **46**, 419; M. Amadori, Atti R. Accad. d. Linc. Rom [5] **24**, II, 1915, 200—205.
48. Jonker, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1909, **62**, 89.
49. Jaeger u. van Klooster, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **78**, 246 (vgl. Fig. 213).
50. Parravano u. de Cesaris, Gazz. chim. ital. 1912, **42**, I, 341 (nach einem Ref.).
51. Ringer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1902, **32**, 183.
52. Parravano, Gazz. chim. ital. 1913, **43**, 210 (nach einem Ref.).
53. Pélabon, Compt. rend. 1911, **153**, 343.
54. Jaeger u. Menke, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **75**, 241.
55. Pélabon, Compt. rend. 1908, **146**, 1397.
56. Fay u. Ashley, Amer. chem. Journ. 1902, **27**, 95. Haken, Ann. d. Phys. 1910, **32**, 291.

Die Ausarbeitung von Schmelzdiagrammen der Systeme Pt—S, Au—Se, Au—S, Au—As, Zn—S wurde von Friedrich (Metall. 1908, **5**, 603) ohne Erfolg (wegen der Flüchtigkeit der leichter siedenden Komponenten) versucht.

im allgemeinen dort zitiert finden. Auf diese Weise wird sich am einfachsten herausstellen, wo unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht noch lückenhaft sind. In der Tabelle sind die Metalle nach steigendem Atomgewicht geordnet, und die Elemente mit mehr metalloidem Charakter erscheinen am Schluß. Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß eine große Anzahl einschlägiger Verbindungen künstlich dargestellt wurden, die als Minerale zu fehlen scheinen. Dagegen geben die Schmelzversuche über einige Minerale mit relativ hohem Schwefel- oder Arsengehalt (z. B. Linnéit Co_3S_4) keine Auskunft, weil viele der Diagramme wegen der Flüchtigkeit der leichtsiedenden Komponente nur teilweise (oft nur von 100—50 Mol.-% des Metalls) ausgearbeitet wurden. In dieser Beziehung ist die Methode von A. Beutell besonders zu begrüßen, im Vakuum bei Luftabschluß und bestimmten Temperaturen den Dampf der flüchtigen Komponente (z. B. As) auf das Metall einwirken zu lassen. Diese Methode im Verein mit metallmikroskopischer Prüfung der Resultate auf Homogenität und chemisch-analytischer Untersuchung ließ mit großer Sicherheit eine ganze Reihe von Verbindungen erkennen, die bis dahin noch nicht bekannt oder direkt noch nicht dargestellt worden waren (wie z. B. Tesseralkies, $CoAs_3$) usw.[1]).

Für die mikroskopische Erzuntersuchung nach Art der metallographischen Studien hat H. Schneiderhöhn[2]) die gewiß sehr passende Bezeichnung Chalkographie geprägt. Ohne Zweifel ist sie insbesondere zur Identifizierung einzelner Erzmineralien von größter Bedeutung, aber auch für die Kenntnis der Verwachsungsstrukturen, der Altersverhältnisse, der Zementationsvorgänge, und das Verhältnis der Erze zum Nebengestein.

Die natürlichen Lamprite sind in ganz anderer Weise entstanden als bei den oben besprochenen Synthesen aus „trockenen" Schmelzen. Mit Rücksicht auf die petrogenetische Bedeutung dieser synthetischen Untersuchungen möge daher die Bemerkung vorangeschickt werden, daß die Stabilität der Verbindungen im Diagramm durch die Gegenwart einer flüssigen Phase mit anderen Komponenten, etwa einer wässerigen Lösung, nicht geändert wird (abgesehen von einer möglichen Auflösung), so lange die fremden Komponenten nicht in die Verbindung eintreten. Die in trockenen Systemen gefundenen Gleichgewichte sind also unmittelbar auf die auf nassem Wege gebildeten Verbindungen übertragbar. Nur muß man bedenken, daß die Entwicklung des Gleichgewichts in den trockenen Systemen, namentlich im festen Zustande,

[1]) Vergl. A. Beutell und F. Lorenz, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 10f.

[2]) H. Schneiderhöhn, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **43**, 1920, 400—438. S. auch die ausführliche Monographie von J. Murdoch, Microscop. Determinat. of the opaque min. New York 1916. Vgl. a. G. Berg, Die mikroskop. Untersuchg. der Erzlagerst. Berlin 1915. Die neueste Zusammenfassung in deutscher Sprache ist die von H. Schneiderhöhn, Anleitg. z. mikroskop. Bestimmung u. Unters. v. Erzen usw. Berlin 1922.

oft sehr langsam vor sich geht, was bei der hydatogenen Bildung nicht der Fall zu sein braucht. So werden die hydatogene und die schmelzflüssige Synthese sich in sehr erwünschter Weise gegenseitig ergänzen und kontrollieren können. In der Tat hat man träge polymorphe Umwandlungen schon oft mit Hilfe fremder Schmelzen (z. B. Na_2WO_4) festgestellt (vergl. z. B. Quarz $\rightleftarrows$ Tridymit).

Manche der in der Natur vorkommenden Lamprite sind dimorph, entweder enantiotrop oder monotrop. Man hat umkehrbare Umwandlungen in den folgenden Fällen nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht

$$\begin{array}{lll} & \overset{179^0}{\rightleftarrows} & \\ Ag_2S \text{ regulär} & & \text{rhombisch (?)} \\ \text{Silberglanz} & & \text{Akanthit (?)} \\ & \overset{91^0}{\rightleftarrows} & \\ Cu_2S \text{ rhombisch} & & \text{regulär} \\ \text{Kupferglanz} & & \\ & \overset{133^0}{\rightleftarrows} & \\ Ag_2Se \text{ regulär} & & \alpha\text{-Form} \\ \text{Naumannit} & & \text{(Kristallform unbekannt)} \\ & \overset{110^0}{\rightleftarrows} & \\ Cu_2Se \ \beta\text{-Form} & & \alpha\text{-Form} \\ \text{Berzelianit} & & \text{(Kristallform unbekannt)} \\ \text{(Kristallform unbekannt)} & & \\ FeS & \text{vergl. S. 214 f.} & \\ & \overset{\text{ca. } 350^0}{\rightleftarrows} & \\ FeS_2 \text{ regulär} & & \text{regulär} \\ \beta\text{-Pyrit} & & \alpha\text{-Pyrit} \\ & \overset{1020^0}{\rightleftarrows} & \\ ZnS \text{ regulär} & & \text{trigonal} \\ \text{Zinkblende} & & \text{Wurtzit} \end{array}$$

Diesen Umwandlungen ist bisher von mineralogischer Seite nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet, obgleich sie sich für die Anwendung des „geologischen Thermometers“ auf die Temperatur der Erzlagerstättenbildung vielleicht sehr gut eignen. Wenn es wie beim Quarz (S. 71) gelingt, bestimmte Kriterien aufzufinden, ob die jetzt vorliegende β-Form als β oder als α gebildet worden ist, bezw. ob die β-Form durch nachträgliche Erhitzung die Umwandlungstemperatur hin- und rückwärts passiert hat, so wären daraus wichtige genetische Schlüsse zu ziehen.

Von den oben genannten Umwandlungen ist die erste (des Silbersulfids) völlig sichergestellt[1]), obgleich die Frage nach der Natur des „Akanthits“ noch offen bleiben muß[2]). Die Umwandlung des Kupferglanzes wurde von Hittorf (1851) durch die unstetige Änderung des

[1]) Von neueren Arbeiten vergl. F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **78**, 248. W. Truthe, ibid. 1912, **76**, 168.

[2]) Literatur bei C. Hintze, Handbuch d. Mineralogie I, 1899, 437 ff.

elektrischen Widerstandes entdeckt[1]) und von BELLATI und LUSSANA[2]) mittels thermischer Kurven bestätigt. Auch gelingt es leicht Cuprosulfid z. B. durch Umkristallisation aus geschmolzenem Blei[3]) in Oktaedern zu erhalten. Eine erneute Untersuchung mehr vom minerogenetischen Standpunkte gaben E. POSNJAK, E. T. ALLEN und H. E. MERWIN[4]). Die Korngröße beeinflußt die Umwandlungstemperatur von Cu_2S erheblich; insbesondere ist in Mischkristallen des Cuprosulfids mit Cuprisulfid eine höhere Umwandlungstemperatur zu beobachten. Die älteren Angaben der Literatur, daß bei Einwirkung von Schwefelammonium auf Kupfer sich rhombisches Cu_2S bilde, sind unrichtig; es entsteht so vielmehr eine tetragonale Kristallart $Cu_7(NH_4)S_4$. Cu_2S schmilzt im Vakuumofen bei $1130 + 1^0$; bei 1200^0 findet keine Dissoziation statt. In einer Atmosphäre von H_2S liegt der Schmelzpunkt bei 1096^0, in Schwefeldampf bei 1057^0, also erniedrigt durch Aufnahme von Schwefel bezw. Cuprisulfid in fester Lösung. Covellin (CuS) kann bei 358^0 aus Cu_2S in einer Atmosphäre von H_2S dargestellt werden; oberhalb 358^0 verliert Covellin wieder einen Teil seines Schwefelgehalts; ein Teil des Cuprisulfids bleibt aber im entstehenden Cuprosulfid in fester Lösung enthalten. — Die Umwandlung des Ag_2Se und Cu_2Se wird von BELLATI und LUSSANA (l. c.) erwähnt.

Die Gleichgewichtstemperatur der beiden Formen des Zinksulfids[5]) hat wegen der hohen Temperatur nur eine geringe minerogenetische Bedeutung. Dagegen ist die Umwandlung des instabilen Wurtzits in Zinkblende (vergl. unten) von besonderem Interesse. Die Umwandlungen des Eisensulfids FeS sind S. 214f. besprochen; diejenige des Pyrits hat sich nur durch eine starke, reversible Änderung des elektrischen Widerstandes nachweisen lassen[6]). Von hohem Interesse dagegen ist die annähernde Feststellung der Schmelztemperatur von ZnS, HgS und CdS in einem Druckofen nach E. TIEDE und A. SCHLEEDE[7]). ZnS erstarrt aus der Schmelze als hexagonaler Wurtzit.

Eine andere Gruppe von Umwandlungserscheinungen liegt bei einigen Lampriten vor, die bei gewöhnlicher Temperatur dimorph auf-

---

[1]) Siehe auch J. KÖNIGSBERGER und O. REICHENHEIM, Zentralbl. f. Min. 1905, 467.

[2]) M. BELLATI und S. LUSSANA, Ref. Zeitschr. f. Kristall. 1894, **23**, 167. — Die Umwandlung verläuft ohne merklichen Volumeffekt (R. v. SAHMEN und G. TAMMANN, Ann. d. Phys. 1903, **10**, 881).

[3]) F. ROESSLER, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1895, **9**, 50.

[4]) H. E. MERWIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **94**, 1916, 95—138.

[5]) E. T. ALLEN und J. L. CRENSHAW, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **79**, 129 (isomorph beigemischtes FeS erniedrigt die Umwandlungstemperatur stark; beim Höchstgehalt von 17% Fe wurde 880^0 bestimmt).

[6]) J. KÖNIGSBERGER und O. REICHENHEIM, Neues Jahrb. f. Min. 1906, II, 20.

[7]) E. TIEDE und A. SCHLEEDE, Zentr.-Bl. Min. 1921, 154—158; s. a. Ber. D. Chem. Ges. **53**, 1920, 1721ff.

treten. Hier ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form äußerst gering (pseudomonotroper und monotroper Fall). Ist diese instabile Form durch irgend einen Vorgang entstanden, so bleibt sie bestehen, manchmal sogar in Verwachsung mit der stabilen Modifikation (z. B. Zinkblende und Wurtzit). Bei genügender Temperaturerhöhung findet aber die Umwandlung mit merklicher Geschwindigkeit statt und auch die hierfür nötige Temperatur bildet einen Fixpunkt für das geologische Thermometer: die instabilen Formen Markasit, Wurtzit, Metazinnabarit können nicht oberhalb der Temperatur entstanden sein, bei welcher sie sich mit meßbarer Geschwindigkeit in die stabilen Formen Pyrit, Zinkblende, Zinnober umwandeln und auch niemals nachträglich oberhalb dieser Temperatur verweilt haben. Solche Temperaturen für die monotropen bezw. pseudomonotropen Umwandlungen

sind

FeS_2 Markasit $\xrightarrow{250^\circ \text{ bezw. } 450^\circ}$ Pyrit

ZnS Wurtzit $\xrightarrow{\text{ca. } 800^\circ}$ Zinkblende

HgS Metazinnabarit $\xrightarrow{\text{ca. } 400^\circ}$ Zinnober.

Bei Gegenwart von passenden Flüssigkeiten oder Schmelzen können die Temperaturen der monotropen Umwandlung noch erheblich herabgesetzt werden. So geht Metazinnabarit mit Ammonsulfidlösung schon bei 100° in Zinnober über.

Die Umwandlung von Markasit in Pyrit bei ca. 250° wurde von KÖNIGSBERGER und REICHENHEIM[1]) aus der abnormen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des erhitzten Markasits bei dieser Temperatur gefolgert. Eine chemisch nachweisbare Verwandlung von Markasit in Pyrit (Unterscheidung der beiden Modifikationen durch die Reduktion von Ferrisulfat nach STOKES) konnten ALLEN c. s.[2]) jedoch erst bei 450° erhalten. Auch die Umwandlungen von Wurtzit und Metazinnabarit sind eingehend von ALLEN c. s. untersucht.

Noch nicht hinreichend geklärte Dimorphien unter den einfachen, binären Lampriten liegen z. B. vor bei:

NiS als Millerit und Beyrichit[3]),
$CoAs_2$ als Speiskobalt (regulär) und Safflorit (rhombisch),
$NiAs_2$ als Chloanthit (regulär) und Rammelsbergit (rhombisch),
As_4S_3 Dimorphin nach SCACCHI in Typus I und II[4]),
(Ag, Au) Te_2 als Krennerit (rhombisch) und als Sylvanit (monoklin).

---

[1]) J. KÖNIGSBERGER und O. REICHENHEIM, Neues Jahrb. f. Min. 1906, II, 46.

[2]) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, J. JOHNSTON, E. S. LARSEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **76**, 221.

[3]) Vergl. H. LASPEYRES, Zeitschr. f. Krist. 1892, **20**, 536.

[4]) Vergl. J. KRENNER, Zeitschr. f. Kristall. 1907, **43**, 476.

b) Systeme aus zwei Metallen und Schwefel

Einige vom mineralogischen Standpunkte wichtige Kombinationen sind die folgenden:

Ni—Fe—S. Als Mineralien

Millerit	NiS	trigonal
Eisennickelkies (Pentlandit)	(Fe, Ni)S	regulär
Magnetkies	FeS	trigonal
Horbachit	$(Fe, Ni)_2S_3$	Kristallform?

Besonders die Stellung des regulären Eisennickelkieses (Pentlandits) in der Millerit-Magnetkiesreihe wäre zu untersuchen.

Cu—Fe—S. Als Mineralien

Kupferkies	$CuFeS_2$,	tetragonal
Buntkupfererz[1])	Cu_5FeS_4,	regulär
Barnhardtit	$Cu_4Fe_2S_5$,	Kristallform?
Chalmersit	$CuFe_2S_3$,	rhombisch
Cuban	$CuFe_2S_4$,	regulär
Barracanit	$CuFe_2S_4$,	regulär?

Die chemische Natur dieser vielen Verbindungen ist wohl zum Teil noch fraglich.

Ag—Cu—S. Als Mineralien

Silberglanz	Ag_2S	regulär
Jalpait	$(Ag, Cu)_2S$	regulär
Stromeyerit	$(Cu, Ag)_2)S$	rhombisch
Kupferglanz	Cu_2S	rhombisch (s. o.)

Die Ausdehnung der Mischungslücke im isodimorphen System wäre festzustellen.

Über das System Ni—Fe—S hat Bornemann[2]) orientierende Untersuchungen angestellt, wobei jedoch der Pentlandit nicht berücksichtigt wurde.

Das System Cu—Fe—S wurde von Bornemann, Schreyer und Schad[3]) in Angriff genommen. Beziehungen zum natürlichen Vorkommen haben sich jedoch noch nicht klar herausgestellt, nur für $(Cu_2S)_2 \cdot FeS$ und $(Cu_2S)_2 \cdot (FeS)_5$ fanden sich homogene Kristallarten.

Im System Ag_2S—Cu_2S machte Friedrich[4]) eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit Minimum wahrscheinlich. Ein Zerfall dieser Mischkristalle bei der Ab-

[1]) Vergl. die statistischen Untersuchungen von E. H. Kraus und J. P. Goldsberry, Amer. Journ. of Sc. 1914, **37**, 539; A. F. Rogers und E. T. Wherry, Science **42**, 1915, 386, 570, nach welchen Bornit eine Mischkristallreihe von Cu_3FeS_3—Cu_2S sein soll. E. T. Allen weist demgegenüber auf die stöchiometrische Einheitlichkeit des Buntkupfererzes im Sinne der Formel Cu_5FeS_4 hin (Am. Journ. of Sc. [4] **41**, 1916, 409). Über Verwachsungen von Buntkupfererz mit Kupferglanz s. J. Segall, Econ. Geol. **10**, 1915, 462—470; A. F. Rogers, ebenda **11**, 1916, 582—593.

[2]) K. Bornemann, Metallurgie 1908, **5**, 61.

[3]) K. Bornemann und F. Schreyer, Metallurgie 1909, **6**, 619; H. Schad und K. Bornemann, do. **13**, 1916, 251—262.

[4]) K. Friedrich, Metallurgie 1907, **4**, 671.

kühlung ist jedoch nicht beobachtet worden und das Mineralvorkommen ist daher noch nicht synthetisch aufgeklärt. Auch die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen an Mischungen von Kupfersulfür und Silbersulfid von W. MÖNCH[1]) geben wenig Auskunft.

Weitere Untersuchungen an Schmelzen aus Schwefel und zwei Metallen stammen von FRIEDRICH (Metallurgie 1907, **4**, 479, 671; 1908, **5**, 127), FRIEDRICH und SCHOEN (ibid. 1912, **8**, 737), HAAN (ibid. 1913, **10**, 831), HEIKE (ibid. 1912, **9**, 313), SCHÜTZ (ibid. 1907, **4**, 616). Über PbS—Ag_2S s. a. A. NISSEN und S. L. HOYT, Econ. Geol. **10**, 1915, 172f., Ag_2Te—$AuTe_2$ s. G. PELLINI, Gazz. chem. ital. **45**, I, 469—484, FeS—SnS s. HAAN, Met. u. Erz **10**, 1910, 831—35, PbS—FeS, Ag_2S, Cu_2S, PbTe s. P. SALDAU, Ann. d. l'Inst. des Mines St. Petersb. **4**, 228, N. Jahrb. f. Min. 1915, II, 21. Neuerdings L. MEISSNER, Met. u. Erz, **18**, 1921, 145—152 (Cu-Pb-S) und ebendort 410—415 (Cu-Sb-S).

c) Ternäre und Mehrstoffsysteme aus Metallen und den übrigen genannten Elementen (Sulfosalze z. T.)

Auch in dieser Gruppe liegen noch eine große Anzahl Probleme vor, deren Lösung bisher nicht versucht wurde, obgleich die experimentellen Schwierigkeiten nicht gar zu groß sein dürften. So z. B. die Isodimorphie in der Gruppe Kobaltglanz (Co, Fe) AsS regulär—Glaukodot (Fe, Co) AsS, Danait und Arsenkies FeAsS rhombisch; die Abweichungen der Arsenkiesformel von FeAsS[2]); die Reihe Gersdorffit NiAsS regulär-dyakisdodekaedrisch — Ullmannit NiSbS regulär-tetraedrisch-pentagondodekaedrisch, mit dem rhombischen Zwischengliede Wolfachit; die isomorphen Vertretungen in der Fahlerzgruppe usw.

Das System Ni—Co—As wurde bis ca. 56% As von FRIEDRICH[3]) bearbeitet. Die Verbindung CoAs bildet eine lückenlose Mischkristallreihe mit NiAs. Die letztere Verbindung ist als Rotnickelkies ein gewöhnliches Mineral. Das Fehlen eines Minerals CoAs ist daher sehr auffällig (s. dazu A. BEUTELL, s. o. S. 361f., Nr. 10).

Den Anfang einer quantitativ-synthetischen Untersuchung der Sulfoantimonite und Sulfoarsenite machten JAEGER und VAN KLOOSTER[4]). Antimon und Schwefel bilden nur eine Verbindung, den kongruent bei 546° schmelzenden Antimonglanz Sb_2S_3. Es wurden dann weiterhin die Kombinationen Ag_2S—Sb_2S_3, PbS—Sb_2S_3, Ag_2S—As_2S_3 und Pyrargyrit—Proustit untersucht.

Als in der Natur vorkommende Verbindungen von Sb_2S_3 und Ag_2S werden die folgenden angegeben:

$Sb_2S_3 \cdot 12\,Ag_2S$	Polyargyrit	regulär
$— \cdot 9 —$	Polybasit	monoklin
$— \cdot 5 —$	Stephanit	rhombisch
$— \cdot 3 —$	Pyrargyrit	trigonal
	Feuerblende	monoklin
$— \cdot 1 —$	Miargyrit	monoklin
$6\,Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$?	Bolivianit	wahrsch. rhombisch

Das Erstarrungsdiagramm ist in Fig. 214 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß nur zwei der Silbersulfantimonite und zwar Pyrargyrit und Miargyrit aus dem Schmelzfluß entstehen. Auch in der festen Phase bildeten sich die übrigen Verbindungen nicht merklich, ebensowenig die Feuerblende, deren Beziehung zum Pyrargyrit daher noch unsicher bleibt. Man wird überhaupt mit Hilfe der Methoden thermischer Analyse

[1]) W. MÖNCH, Neues Jahrb. f. Min. 1905, Beil. Bd. **20**, 400.

[2]) Vergl. die statistischen Angaben von A. BEUTELL, Zentralbl. f. Min. 1912, 225.

[3]) K. FRIEDRICH, Metall und Erz 1913, **10**, 659.

[4]) F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, 245, 78.

im allgemeinen nur die Existenz und die Zusammensetzung der stabilsten kristallisierenden Molekülarten in einem Mehrstoffsystem festzustellen vermögen[1]).

Die Zahl der natürlichen Bleisulfantimonite beträgt ungefähr zehn. JAEGER und VAN KLOOSTER erhielten aus dem Schmelzfluß jedoch nur zwei derselben und zwar Jamesonit 2 PbS · Sb_2S_3 und Plagionit 5 PbS · 4 Sb_2S_3. Diese Verbindungen schmelzen inkongruent (bei 609 bezw. 570°), was die Deutung des Diagramms immer unsicherer macht als beim Auftreten kongruenter Schmelzpunkte. So schließt auch PÉLABON[2] aus seinem Diagramm des Systems PbS—Sb_2S_3 auf Zinckenit PbS · Sb_2S_3 an Stelle von Plagionit. Weder JAEGER und VAN KLOOSTER noch PÉLABON bringen überzeugende Beweise für ihre Annahme.

Zwischen Ag_2S und As_2S_3 hat man als kongruent schmelzende Verbindungen gefunden: Proustit 3 Ag_2S · As_2S_3 (490°) und einen als Mineral unbekannten Körper „Arsenomiargyrit" Ag_2S · As_2S_3 (417°). Die als monoklines Mineral Xanthokon vorkommende zweite Form des Proustits zeigte sich bei der Untersuchung nicht.

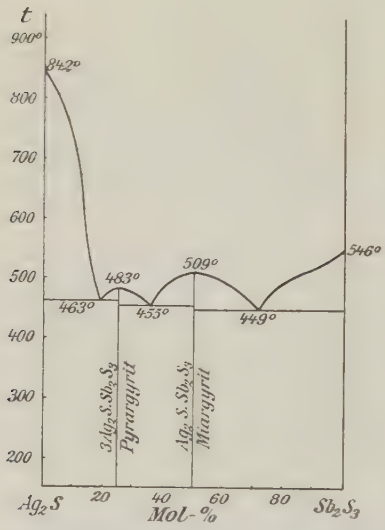


Fig. 214. Das System Ag_2S-Sb_2S_3 (nach JAEGER und VAN KLOOSTER).

Schließlich haben JAEGER und VAN KLOOSTER wahrscheinlich gemacht, daß Pyrargyrit und Proustit aus der Schmelze in einer lückenlosen Mischkristallreihe mit Minimum auskristallisieren, während bei den natürlichen Mineralien höchstens etwa 3% As im Pyrargyrit und ebensoviel Sb im Proustit gefunden wird und die beiden Minerale oft in gegenseitiger Verwachsung vorkommen. Eine Entmischung der Schmelzprodukte bei der Abkühlung ließ sich bislang nicht beobachten, hier wird also eine mehr eingehende Erforschung der Verhältnisse notwendig sein.

Auch die Schmelzuntersuchung der Sulfantimonite des Kupfers durch PARRAVANO und DE CESARIS[3]) hat zur Identifizierung von nur zwei Verbindungen: Cu_2S·Sb_2S_3 (Wolfsbergit) mit kongruentem Schmelzpunkt bei 542° und 3 Cu_2S · Sb_2S_3 (als Mineral unbekannt, inkongruent bei 610° schmelzend) geführt. Das von denselben Forschern[4]) untersuchte System SnS—Sb_2S_3 hat weniger unmittelbares mineralogisches Interesse.

Die obige Zusammenfassung der quantitativ synthetischen Untersuchungen über die Entstehung der lampritischen Erze zeigt, daß hier nur die ersten Anfänge gemacht worden sind und daß eine Fülle vielversprechender Aufgaben zur Auswahl vorliegen. Neben den thermischen Analysen der Systeme ist auch die Bestimmung einiger mehr physikalischer Eigenschaften dieser Verbindungen petrographisch sehr wichtig, vor allem der thermoelektrischen Kraft. Diese Größe ist bei vielen Lampriten sehr ausgeprägt und es ist dadurch eine Quelle für

[1]) G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 217.
[2]) H. PÉLABON, Compt. rend. 1913, **156**, 705.
[3]) N. PARRAVANO und P. DE CESARIS, Atti Acc. d. Lincei Roma, 1912, **21**, I, 798.
[4]) N. PARRAVANO und P. DE CESARIS, Atti Acc. d. Lincei Roma, 1912, **21**, I, 535.

strömende Elektrizität gegeben, die an anderen Stellen elektrolytische Wirkungen ausüben kann (vergl. S. 42). Auf diese Frage soll hier nicht näher eingegangen werden, es seien nur die Arbeiten von HAKEN[1]) und RUDOLFI[2]) erwähnt.

V. Die hydrothermale Synthese

Mineralsynthesen aus wässerigen Lösungen bei hoher Temperatur (bis etwa 500°) und somit unter Druck sind wiederholt ausgeführt worden. Als Gefäße dienten meist Stahlbomben, oft mit einer inneren Bekleidung aus Edelmetall, oder zugeschmolzene Glasröhren, wobei der Druck von außen kompensiert wurde, indem man die Röhre in mit Wasser beschickten Stahlbomben erhitzte. Die Ergebnisse dieser Synthesen, welche NIGGLI und MOREY[3]) in bezug auf die Silikate zusammenstellten, haben zwar auf die petrographischen Ansichten ihrer Zeit einen großen Einfluß ausgeübt, sie trugen aber fast ohne Ausnahme nur einen qualitativen und präparativen Charakter. Auch die neueren Synthesen dieser Art von BAUR[4]), KÖNIGSBERGER[5]), NIGGLI[6]) u. a. genügen dem gegenwärtigen Bedürfnis der induktiven Gesteinsforschung nicht. Der Grund dafür liegt in erster Linie in der Schwierigkeit solcher Experimente, dann aber in dem Umstande, daß man gleich zu verwickelte Systeme in Angriff genommen hat und somit nicht systematisch vom Einfachen zum Komplizierten geschritten ist. Nachdem nunmehr unsere Kenntnisse über die kritischen Erscheinungen gesättigter und ungesättigter Lösungen im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht haben, darf man hoffen, daß auch die Gesetzmäßigkeiten der hydrothermalen Mineralbildung ähnlich wie die der schmelzflüssigen der experimentellen Erforschung zugänglich sein werden. Einen Anfang in dieser Richtung machte G. W. MOREY[7]) durch eine hydrothermale Untersuchung der Alkalisilikate, insbesondere des Systems H_2O—K_2SiO_3—SiO_2.

[1]) W. HAKEN, Ann. d. Phys. 1910, **32**, 291.

[2]) E. RUDOLFI, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1910, **67**, 65.

[3]) P. NIGGLI und G. W. MOREY, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1913, **83**, 369—416.

[4]) E. BAUR, Chem. Kosmogr. 1903, 77 ff.; Zeitschr. f. Phys. Ch. 1903, **42**, 567; Zeitschr. f. anorg. Ch. 1911, **72**, 119 (mit optischen Bestimmungen von F. BECKE); Zeitschr. f. Elektrochem. **1911**, 739.

[5]) J. KÖNIGSBERGER und W. J. MÜLLER, Zentralbl. f. Min. 1906, 339, 353; Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, **25**, 1273; Zeitschr. f. anorg. Ch. **104**, 1918, 1—26.

[6]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1913, **84**, 31. M. SCHLAEPFER und P. NIGGLI, ibid. 1914, **87**, 52.

[7]) G. W. MOREY, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1914, **86**, 305. Vergl. auch K. A. VESTERBERG, ibid. 1914, **88**, 341; G. W. MOREY und C. N. FENNER, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1917, 1173—1229. Die Versuche von W. PUKALL (Ber. D. Chem. Ges. **49**, 1916, 397 bis 436) ergaben gelegentlich kristallisierte Produkte, deren Zusammensetzung allerdings etwas hypothetisch ist.

Das System K_2SiO_3—SiO_2—H_2O untersuchten G. W. Morey und C. N. Fenner[1]) für Temperaturen zwischen 200° und über 1000°; als Untersuchungsmethode verwandten sie die Erhitzung der Substanz in einer Bombe mit einer zur völligen Auflösung hinreichenden Wassermenge, und schreckten darauf die heiße Bombe ab, wobei etwa bei hoher Temperatur gebildete Flüssigkeit ohne Änderung ihrer Zusammensetzung glasig erstarrt (hydrothermale Abschreckungsmethode). Variiert man bei konstanter Temperatur den Wassergehalt, sowie die Zusammensetzung der Beschickung in bezug auf das Verhältnis $SiO_2 : K_2O$, so kann man statisch die Grenzen der Kristallbildung ermitteln. Wiegt man das Glas, so ergibt sich die in der heißen Schmelze vorhandene Wassermenge, und man erfährt damit die Zusammensetzung der Lösung, die bei bestimmter Temperatur mit der bestimmten festen Phase gesättigt ist. Völlige Dichtheit der Bombe ist dabei Voraussetzung. Instabile Phasen wurden nicht beobachtet; bei niedrigen Temperaturen ergaben sich Verzögerungen der Kristallisation.

Als Kristallarten wurden die folgenden gefunden:

	Verhalten gegen Wasserdampf	Schmelzpunkt	Habitus	Optisches	Spaltbarkeit
$KHSi_2O_5$	< 420° zersetzt	kongruent 515°	Taflig oder prismatisch	Auslöschunggerade; A.E. // Längsrichtg.; stark doppelbrechd.; zweiachsig, +, $2E = 69^1/_2°$	gut // Längsrichtung
$K_2Si_2O_5$	beständig; zerfällt bei gewöhnl. Temp. in lappige Formen	kongruent 1041°	rhombenförmig, flachtaflig, glimmerähnlich	1. M. L. ⊥ Tafelebene. A.W. groß. Doppelbrechung schwach	vorzügl. nach der Tafeleb., gut // γ, undeutl. // β
$K_2Si_2O_5 \cdot H_2O$	bei gewöhnl. Temp. leicht zersetzl., oberhalb 280° bis zu seinem Zerfall bei 405° beständig	inkongr. 405°	rundliche Formen	zweiachsig, +, A. W. klein, stark doppelbrechend	
K_2SiO_3	Oberhalb 610° bis 966° beständig, sehr hygroskopisch	kongruent 966°	verrundete Körner	zweiachsig, +, stark doppelbrechend, starke Dispersion, $v > \rho$; $2E = 78^1/_2°$	undeutlich // γ
$K_2SiO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$	stabil von 370—610°	inkongr. 610°	gestreckte Formen, oft gut ausgebild. Endflächen	eine M. L. // Längsrichtung; A.W. groß, wahrscheinlich +. Auslöschung // γ in der Längsrichtung. Stark doppelbrechd.	gut // Längsrichtung
$K_2SiO_3 \cdot H_2O$	stabil von 200—370°	inkongr. 370°	gleichmäßig körnig	zweiachsig, +, A. W. klein, stark doppelbrechend	

[1]) G. W. Morey und C. N. Fenner, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1917, 1173 bis 1229; über die Apparatur vergl. G. W. Morey, Zeitschr. f. anorg. Ch. **86**, 1914, 305 bis 324 f.

Die Fig. 215—217 gibt das außerordentlich umfangreiche Versuchsmaterial wieder; es sind die Feldergrenzen für die einzelnen Kristallarten eingetragen, in Fig. 215 ferner die Isothermen, in Fig. 216 die Isobaren im Zusammenhang mit der Zusammensetzung.

Das Teilsystem K_2SiO_3—SiO_2 bei Wasserdampfdruck von 1 Atm. s. Fig. 217. Im System H_2O—SiO_2 erkennen wir ein solches vom P-Q-Typus (S. 344ff.); kennzeichnend ist die sehr geringe Löslichkeit von SiO_2 in der flüssigen Phase H_2O, so daß der kritische Punkt reinen Wassers

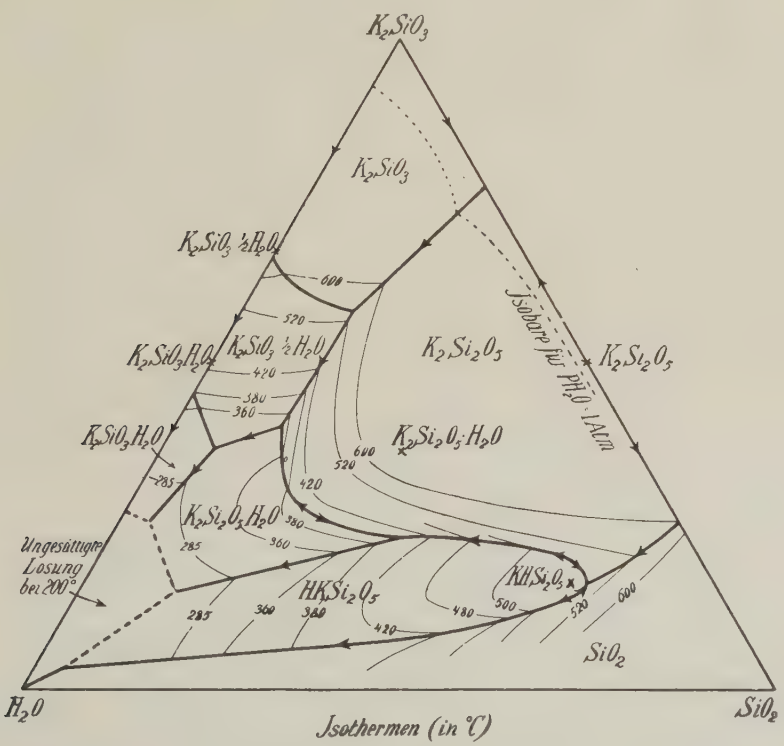


Fig. 215. Das System K_2SiO_3-SiO_2-H_2O (nach MOREY und FENNER).

(370°) gleich dem ersten kritischen Endpunkte (P) gesetzt werden darf. Über die Koordinaten des zweiten kritischen Endpunktes (Q) ist nichts Sicheres bekannt, jedenfalls liegt seine Temperatur niedriger als 575°, aber immer noch bei minimalen Konzentrationen an SiO_2. Durch Hinzutreten der Kaliumsilikat-Komponente verschwindet im ternären System das Feld kritischer Lösungen sehr rasch (also ist das Zustandsdiagramm vom Typus der Fig. 204). In der Dampfphase des ternären Systems konnte SiO_2 nicht gefunden werden. Demgegenüber ist K_2O oberhalb 500° schon merklich in der Dampfphase vorhanden, wie es sich an der Angreifbarkeit der Innenwände eiserner Bomben bei solchen Tempera-

turen durch H_2O—K_2O-Dämpfe unter Bildung eines Ferrits zeigt. Im allgemeinen können freilich diese praktisch sehr geringfügigen K_2O-Gehalte der Dampfphase vernachlässigt werden. —

Die Silikate sind im Wasser in der Nähe seiner kritischen Temperatur nur sehr wenig löslich. Deshalb spielen sich die Mineralneubildungen bei den Synthesen hauptsächlich innerhalb der festen Bodenkörpermasse ab, und ein Gleichgewicht stellt sich nur mangelhaft ein. Um die Bodenkörper bei hoher Temperatur innerhalb der

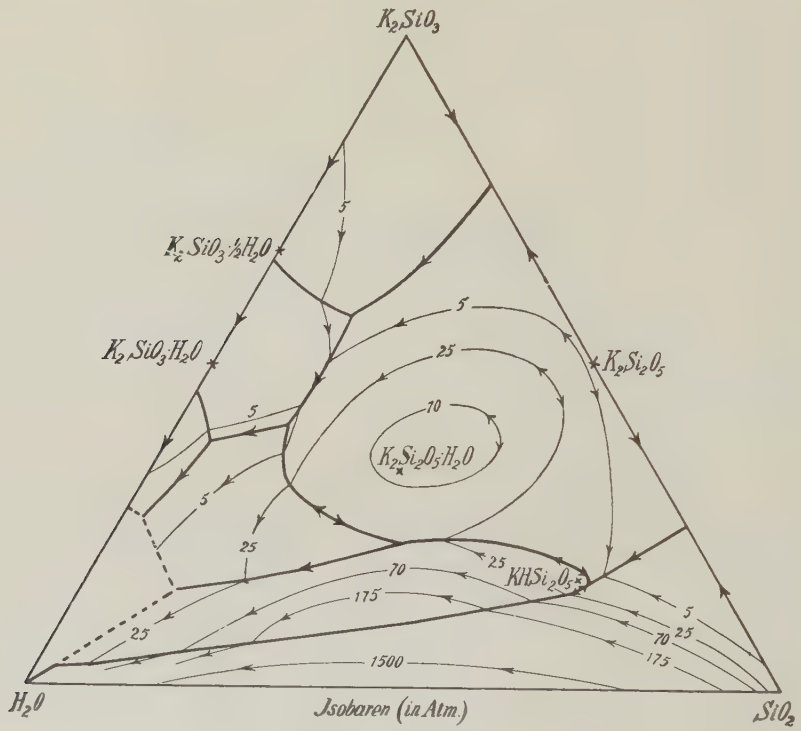


Fig. 216. Wie Fig. 215.

Bombe von der Lösung zu trennen, versah KÖNIGSBERGER seine Vorrichtung mit einem Platinsieb. Er konnte so die bei der Abkühlung aus der Lösung auskristallisierenden Körper getrennt untersuchen. Aber infolge der geringen Löslichkeit war die Menge der in dieser Weise gewonnenen Verbindungen nur sehr gering.

Am häufigsten und sichersten ist die hydrothermale Synthese von Quarz, Albit, Orthoklas[1]), Analcim und einigen Oxyden wie

[1]) Daß Orthoklas unter Umständen auch bei niederen Temperaturen im Boden weiterzuwachsen vermag, hat O. MÜGGE (Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 121—123) gezeigt.

Hämatit, Korund, Spinell gelungen; die von NIGGLI und MOREY gegebene Liste umfaßt etwa 75 verschiedene Silikate.

Über das System K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O mit Zusätzen von Na_2O, CaO und CO_2 stellten W. J. MÜLLER und J. KÖNIGSBERGER[1]) Untersuchungen an. Es wurde eine Bombe aus KRUPPschem Nickelstahl mit Futter und Filtriervorrichtung aus Platin-Iridiumlegierung benutzt (s. S. 374). Unter den erhaltenen Kristallisationen wurden beobachtet:

Orthoklas, für den eine untere Bildungstemperatur von 360° ± 20° wahrscheinlich gemacht werden kann. Bei längerer Erhitzung auf Temperaturen von 360° bis 420° wird der Orthoklas mit steigender Temperatur in immer größerer Menge gegenüber den anderen Kali-Alumosilikaten, nämlich Kalinephelin und Leucit beobachtet.

Natron- und Kalinephelin wurden bei 330° als unterer Temperaturgrenze noch erhalten; der Nephelin der Syenite ist sicher bei viel höheren Wärmegraden gebildet worden. Kalinephelin ist bei Gegenwart von freier Kohlensäure nicht existenzfähig.

Leucit wurde von 260° ab aufwärts gefunden, doch nimmt oberhalb 360° seine Menge im Bodenkörper stark ab und er verschwindet über 440° (vergl. E. BAUR und P. NIGGLI, welche in ihren Untersuchungen bei 470° keinen Leucit mehr beobachten konnten). Ein Natronleucit ist nicht existenzfähig[2]).

Quarz entsteht nur, wenn ein starker Überschuß von Kieselsäure, etwa $SiO_2 \geq 4\,(Al_2O_3 + K_2O)$ zugegen ist.

Tridymit wird bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkalikarbonaten völlig zurückgedrängt, sein Vorkommen in den Drusen der Ergußgesteine deutet also auf einen Mangel an Kohlensäure hin.

Pektolithartige Mineralien wurden bei 330—360° erhalten, bei Gegenwart von etwas Kalk und Abwesenheit freier Kohlensäure.

Der von BAUR und NIGGLI-SCHLAEPFER gefundene Pyrophyllit konnte nur einmal beobachtet werden, dagegen blieben Albit oder Oligoklas völlig aus. Labradorkristalle werden angegriffen; die Albite der Kluftvorkommnisse müssen wohl bei Temperaturen > 440° entstanden sein. Korund, Andalusit und Muscovit blieben desgleichen aus.

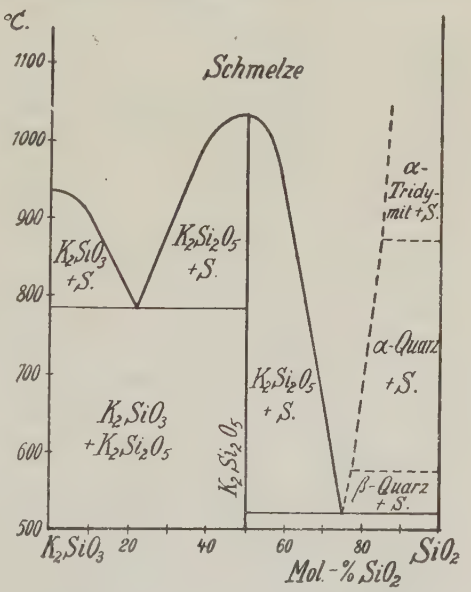


Fig. 217. Das Teilsystem K_2SiO_3-SiO_2 für Wasserdampfdrucke = 1 atm.

Sehr interessant sind die erhaltenen Zeolithmineralien. Analcim (vielleicht etwas K_2O-haltig) wurde im Na_2O-haltigen System bei Temperaturen bis 300° gefunden, Natrolith fehlt aber. Im allgemeinen scheinen die Existenzbedingungen für die ganze Zeolithgruppe weitgehend variabel, die Konzentrationsgrenzen für die Bildung einer bestimmten Zeolithart indessen enge gezogen zu sein. Es wurden eigentümliche Zeolithe, die in der Natur nicht vorkommen, beobachtet; auch Calcit und Kolloide der Aus-

[1]) W. J. MÜLLER und J. KÖNIGSBERGER, Zeitschr. anorg. Chem. **104**, 1918, 1—26; Centralbl. f. Min. etc. 1906, 339, 353ff.

[2]) Vergl. J. LEMBERG, Zeitschr. d. D. geol. Ges. **28**, 1876, 519.

gangsmaterialien. Im einzelnen verdienen noch folgende Punkte besonders hervorgehoben zu werden: Starke Löslichkeit von Silikaten in einer fluiden Phase bei Wärmegraden über dem kritischen Punkte des Wassers konnte nur einmal bei Gegenwart freier Kohlensäure beobachtet werden. Die Löslichkeit hängt sehr stark von der Wassermenge, also von der Dichte des Systems ab. Ob in der fluiden Phase unbegrenzte Mischbarkeit von Wasser und Kohlensäure vorhanden ist, kann nicht entschieden werden. Dagegen ist es sicher, daß Kieselsäure und Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Azidität äußern, d. h. daß bei höheren Temperaturen die Kieselsäure durch Kohlensäure nicht ausgefällt werden kann[1]).

Die Zeolithe und die anderen Alkalialumosilikate zeigen eine deutlich erkennbare Reihenfolge der Stabilitäten; mit zunehmender Temperatur erscheinen nacheinander: Zeolithe—Pektolith—Leucit—Nephelin—Orthoklas. Sehr wichtig erscheint die ziemlich feststehende Temperaturgrenze von 360° für das Auftreten des Kalifeldspates; diese ist indessen keine Gleichgewichtstemperatur, weil der Vorgang der Orthoklasbildung irreversibel erscheint. —

Mehr Erfolg als die Versuche zur hydrothermalen Silikatsynthese haben einige neuere Untersuchungen über die hydrothermale Synthese von wichtigen Sulfiden gezeitigt, wobei allerdings auch das Problem wesentlich einfacher und präziser gefaßt wurde als bei den ersteren. Die gedachten Untersuchungen (von ALLEN mit einigen Mitarbeitern) bezogen sich auf die Eisensulfide[2]) und auf die Sulfide von Zink, Kadmium und Quecksilber[3]). Die Umwandlungserscheinungen dieser Stoffe sind schon S. 365ff. besprochen. Hier interessieren besonders die Bildungsbedingungen aus wässerigen Lösungen bei hoher Temperatur unter Druck. Es zeigte sich hierbei, daß man gewisse Bildungsbereiche für die einzelnen Kristallarten gefunden hat, welche mit den Stabilitätsfeldern durchaus nicht zusammenfallen, für das natürliche Vorkommen aber auch von hervorragender Bedeutung sind[4]).

Die Synthese von Eisendisulfid (Pyrit oder Markasit) wurde nach verschiedenen Methoden ausgeführt:

1. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ferrisalze (wobei das H_2S in einem gesonderten Rohre aus Natriumthiosulfat entwickelt wurde und somit langsam in die Ferrisalzlösung hineindiffundierte); 2. durch Addition von Schwefel aus Lösung an amorphes Ferrosulfid und Magnetkies; 3. durch die Einwirkung löslicher Polysulfide auf Ferrosalze; 4. durch Einwirkung löslicher Thiosulfate auf Ferrosalze nach der Gleichung:

$$4\ M_2S_2O_3 + FeX_2 = 3\ M_2SO_4 + FeS_2 + 2\ MX + 3\ S.$$

Markasit entstand mit Sicherheit nur nach Methode 1. Niedere Temperatur und freie Säure begünstigen seine Bildung. Eine Lösung mit etwa 1% freier

[1]) Vergl. dazu die Versuche von NIGGLI und MOREY, Zeitschr. anorg. Chem. **83**, 1913, 369—416, ferner SPEZIAS Untersuchungen über das Verhalten von Kieselsäure und Borsäure in Natriumtetraboratschmelzen.

[2]) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, J. JOHNSTON und E. S. LARSEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **76**, 201. Über das Sulfid Fe_2S_3, von dem sich Sulfoferrite ableiten, s. W. MECKLENBURG und V. RODT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **103**, 1918, 130—149.

[3]) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, H. E. MERWIN, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **79**, 125.

[4]) S. nähere Angaben darüber z. B. bei P. NIGGLI, Fortschr. d. Min. **5**, 1916, 136f.

Schwefelsäure bei 100° gibt reinen Markasit. Weniger saure Lösungen bei höherer Temperatur geben Gemische von Markasit und Pyrit. Die anderen Verfahren liefern Pyrit, der unter gewissen Bedingungen mit amorphem Disulfid gemischt sein kann.

Dieser Befund stimmt mit der mineralogischen Erfahrung überein, daß Pyrit mehr ein Produkt tiefer Gänge und heißer Quellen ist, während Markasit oft als Oberflächenbildung aus kaltem und meist saurem, vadosem Wasser entsteht. Für die Fälle gleichzeitiger Kristallisation von Markasit und Calcit, bei der nur sehr geringe Säurekonzentrationen in Frage kommen können, reichen freilich die synthetischen Erfahrungen noch nicht aus[1]).

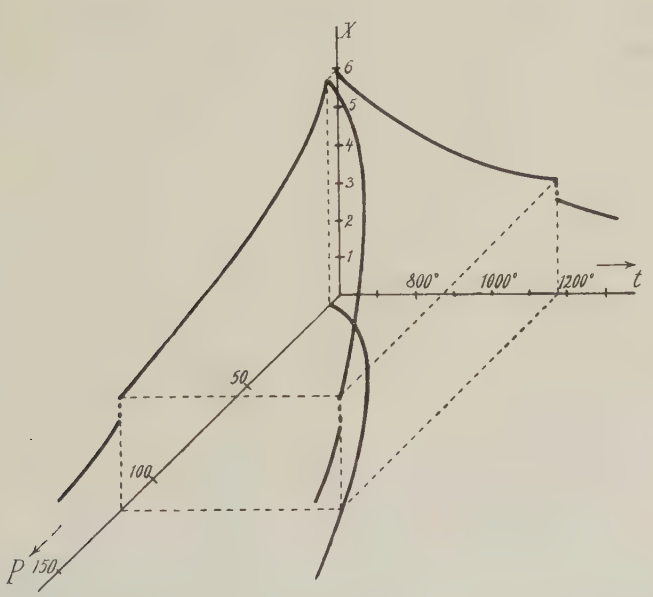


Fig. 218. Abhängigkeit der Schwefel-Konzentration in den Mischkristallen mit FeS von Temperatur und Druck (nach ALLEN und CRENSHAW).

Bei hoher Temperatur und geringem Schwefeldruck geht Pyrit in Magnetkies (FeS mit bis 6,5% Schwefel in fester Lösung) über. Der Schwefeldampfdruck des Pyrits[2]) erreicht bei ca. 665° eine Atmosphäre; bei ca. 565° sind Pyrit und Magnetkies

---

[1]) Vergl. E. T. ALLEN und J. L. CRENSHAW (Amer. Journ. of Sc. [4] **38**, 1914, 371—431; H. E. MERWIN, ebendort, p. 355—359, Zeitschr. f. anorg. Ch. **90**, 1914, 707 bis 748). Dort auch besonders eingehende Angaben über den Säuregrad der verwendeten Lösungen. Über die bei der Bestimmung von Pyrit und Markasit verwendete Methode von STOKES s. Zeitschr. f. anorg. Ch. **90**, 1914, 81—106.

[2]) Eine genaue Untersuchung über die Dissoziationsdrucke von Pyrit (und Covellin) bei Temperaturen bis 500° geben E. T. ALLEN und R. H. LOMBARD (Amer. Journ. of sc. [4] **43**, 1917, 175—195). Die dabei verwandte Methode beruht auf einer Kompensation des Dissoziationsdruckes durch den bei der betreffenden Versuchstemperatur bekannten Dampfdruck von elementarem Schwefel in einem Doppelofen. Die Dissoziationsgleichgewichte lassen sich solcherweise von beiden Seiten her bestimmen, doch kann die Methode nur bis ca. 1100° und Drucken von 1 atm. genaue Resulte liefern.

mit dem Teildruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff, der hier ca. 5 mm beträgt, im Gleichgewichte. Die Änderung der Zusammensetzung der Magnetkiesphase mit Schwefeldampfdruck und Temperatur gibt Fig. 218 wieder.

In der Natur zeigt sich die Verwandlung von Pyrit in Magnetkies durch Temperaturerhöhung bei niederem Schwefeldampfdruck besonders schön durch Pseudomorphosen des letzteren nach Pyrit in kontaktmetamorphen Tonschiefereinschlüssen z. B. im Basalt des Finkenbergs bei Bonn und tertiären Einschlüssen des Bühls bei Cassel[1]).

Auch bei den Sulfiden von Zink und Quecksilber ist die Entstehung der stabilen und instabilen Formen besonders von der Temperatur und der basischen oder sauren Reaktion der Lösung abhängig. ALLEN c. s. kommen zu der folgenden Regel: Die stabilen Formen Zinkblende, Zinnober und Pyrit werden immer erhalten durch Kristallisationen aus alkalischen Lösungen (Lösungen der Alkalisulfide), während die

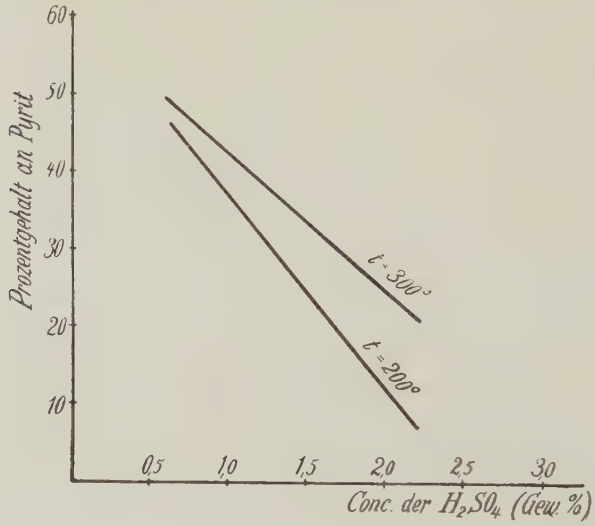


Fig. 219. Abhängigkeit der Zusammensetzung der FeS_2-Kristallisationen aus Lösungen verschiedener Temperatur vom Säuregrade.

instabilen Formen Wurtzit, Metazinnabarit und Markasit nur aus sauren Lösungen erhalten werden. Die stabilen können auch unter gewissen Bedingungen aus sauren Lösungen dargestellt werden. Von diesen scheinen Temperatur und Säurekonzentration die Hauptrolle zu spielen. Bei Pyrit, Markasit und Zinkblende, Wurtzit steigt mit zunehmender Temperatur die Menge der entstehenden stabilen Form, während mit zunehmender Säurekonzentration bei beliebiger Temperatur die Menge der gebildeten instabilen Form wächst[2]) (Fig. 219 und 220). Unter 200° erhielt man Zinksulfid nur im amorphen Zustande.

Die obige Regel findet im Naturvorkommen ihre Bestätigung. Blende und Zinnober sind als Bildungen aus alkalischen, „juvenilen" Wässern (Tiefenwässern) typisch,

[1]) R. BRAUNS, Sitzungs.-Bericht d. Niederrh. Ges. f. Naturk. **1914**, 13—14, s. a. W. EITEL, Abhdl. d. Senckenbg. Naturf. Ges. Frankfurt a. M. **37**, 1920, 139ff.

[2]) Nach E. T. ALLEN und J. L. CRENSHAW, Zeitschr. f. anorg. Ch. **90**, 1914, S. 122 u. 143.

Wurtzit und Metazinnabarit pflegen sekundär aus sauren[1]) „vadosen" Lösungen (Oberflächenwässern) zu entstehen.

Vom Kadmiumsulfid bildete sich unter den verschiedensten Bedingungen nur eine einzige, mit dem Mineral Greenockit übereinstimmende Form. Quecksilbersulfid wurde noch in einer zweiten instabilen Form erhalten, die in der Natur bislang nicht beobachtet ist.

Auch bei sonstigen Erzbildungsprozessen ist die saure oder alkalische Reaktion der Lösung neben der Temperatur ausschlaggebend. So fanden Morozewicz[2]) u. a., daß wässerige Kupfersalzlösungen durch Ferrosalz nur bei hoher Temperatur und in alkalischem Medium leicht und vollständig unter Abscheidung von metallischem Kupfer reduziert werden. Dieser Prozeß hat besonders für die Lagerstätten von gediegenem Kupfer z. B. am Oberen See Bedeutung.

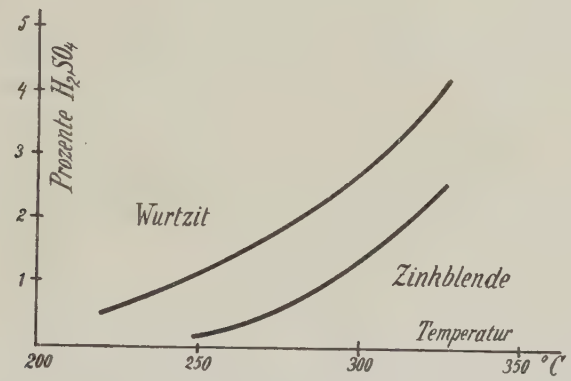


Fig. 220. Abhängigkeit der Kristallisation von ZnS von Säuregrad und Temperatur.

Mit Rücksicht auf die Abscheidung gediegener Metalle aus Lösungen möge schließlich auf die Versuche von Ipatiew[3]) und einigen Schülern hingewiesen werden, bei welchen durch Wasserstoff (der einen wesentlichen Bestandteil der magmatischen Exhalationen darstellt, s. S. 307 ff.) bei hoher Temperatur (bis etwa 350°) und unter hohem Druck (bis etwa 600 Atm.) Metalle aus ihren Lösungen abgeschieden wurden. Auf Erzbildungen haben diese Untersuchungen noch keine Anwendung gefunden.

---

[1]) Mit Ausnahme der Paragenesen von Wurtzit und Calcit, vergl. das oben über das Zusammenvorkommen von Markasit und Calcit Gesagte.

[2]) J. Morozewicz, Mémoires du Comité géologique, St. Petersburg 1912, Livraison 72, S. 45. Vergl. auch A. C. Lane, Ref. Neues Jahrb. f. Min. 1911, II, 208.

[3]) W. Ipatiew c. s., Ber. d. D. chem. Ges. 1909, **42**, 2078; 1911, **44**, 1755, 3452; 1912, **45**, 3226.

VI. Löslichkeit der häufigeren Produkte der hydrothermalen Mineralbildung

Es können hier nur einige Hauptmomente der Lösungstheorie erwähnt werden. Im übrigen muß auf die zahlreichen Lehrbücher der physikalischen Chemie, wie NERNST, Theoretische Chemie, VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, ROTHMUND, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (1907), u. a. erwiesen werden.

Chemische Analysen der in heißen Quellen gelösten Bestandteile sind sowohl für wissenschaftliche wie für praktische Zwecke häufig ausgeführt worden. In letzter Zeit hat sich besonders A. GAUTIER[1]) in dieser Hinsicht verdient gemacht. Wir wollen uns hier nur mit einigen schwerlöslichen Bestandteilen der Thermalwässer beschäftigen und zwar mit der Bestimmung ihrer Löslichkeit, die für den Absatz der Mineralien in Gängen, Adern und Drusen maßgebend ist.

Für einen teilweise in Ionen gespaltenen Elektrolyten besteht nach dem Massenwirkungsgesetz eine einfache Beziehung zwischen der Konzentration der Ionen und der undissoziierten Moleküle. Nehmen wir den Elektrolyten als binär an, d. h. nur ein positives und ein negatives Ion liefernd, so gilt für eine gegebene Temperatur die Formel

$$\frac{C_A \cdot C_K}{C_{Mol}} = \text{konst.}$$

C_A Konzentration des Anions (negatives Ion, Säure-Ion oder Hydroxyl OH') in Gramm-Molen pro Liter,

C_K Konzentration des Kations (positives Ion als Metall- oder Wasserstoff-Ion).

C_{Mol} Konzentration des undissoziierten Moleküls.

In einer gesättigten Lösung ist die Größe C_{Mol} eine Konstante; wie sehr sich auch (bei verdünnten Lösungen) die Konzentrationen der Ionen durch Lösungsgenossen ändern, das Gleichgewicht zwischen dem festen Bodenkörper und den undissoziierten Molekülen in der Lösung wird dadurch nicht berührt. Es ist somit das Ionenprodukt $C_A \cdot C_K$ für eine gesättigte Lösung bei bestimmter Temperatur eine konstante Größe, die als Löslichkeitsprodukt bezeichnet wird. Sobald ein Ionenprodukt $C_A \cdot C_K$ in irgendeiner Lösung das Löslichkeitsprodukt für die Verbindung $A \cdot K$ erreicht bezw. überschreitet, ist die Lösung an dieser Verbindung gesättigt. Ist Übersättigung ausgeschlossen, so muß die Verbindung auskristallisieren.

Bei Elektrolyten mit mehr als zwei Ionen im Gleichgewicht mit dem Molekül (etwa CaF_2) ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes weniger einfach, aber immer kann auch hier ein Löslichkeitsprodukt angegeben werden. Daß die empirischen Bestimmungen bei Neutralsalzen mit der obigen einfachen Formulierung des Massen-

[1]) A. GAUTIER, Compt. rend. 1910, **150**, 436 und früher. Im übrigen sei auf das Werk von K. KEILHACK, Jahrb. d. Grundw.- u. Quellenk., Berlin 1912, verwiesen.

wirkungsgesetzes nicht genau übereinstimmen, soll hier nicht weiter erörtert werden. Die Abweichungen haben einen mehr sekundären Charakter, etwa denjenigen von Korrekturgrößen.

Vermehrt man in der gesättigten Lösung eines Elektrolyten die Konzentration des einen Ions z. B. von A durch Zufügung eines zweiten Elektrolyten mit dem gleichen Ion A, so kann das Löslichkeitsprodukt nur innegehalten werden, wenn C_K entsprechend abnimmt. Es muß somit ein Zusammentritt von K und A zu undissoziierten Molekülen, und infolgedessen eine Ausscheidung von festem Bodenkörper stattfinden. Daher die wichtige Regel: die Löslichkeit eines Elektrolyten wird durch einen zweiten mit einem gemeinschaflichen Ion herabgesetzt (NERNSTsche Regel). Besonders für schwerlösliche Substanzen ist die Verringerung der Löslichkeit durch Zusatz eines Elektrolyten mit gleichnamigem Ion eine ganz bedeutende.

Allerdings hat diese Regel wohlerklärte Ausnahmen. Falls nämlich durch das Zusammentreten der beiden Elektrolyten in der Lösung komplexe Ionen gebildet werden, so ist dadurch eine Abnahme an Stelle einer Zunahme des Ionenprodukts des erstvorhandenen Elektrolyten möglich, was zur Innehaltung des Löslichkeitsprodukts eine Auflösung des Bodenkörpers nötig macht. So ist die Löslichkeit von HgJ_2 in Jodkaliumlösung sehr viel größer als in Wasser (THOULETsche Lösung), weil Ionen HgJ_4'' gebildet werden, die eine sehr feste Bindung besitzen. In der Lösung können daher nur wenig freie Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und J' bestehen, das Löslichkeitsprodukt für HgJ_2 wird erst erreicht, wenn eine große Menge Quecksilber (als Ion HgJ_4'' und undissoziiertes K_2HgJ_4) in der Lösung vorhanden ist. Andere Fälle der erhöhten Löslichkeit bei Zufügung eines gleichnamigen Ions sind: Kaliumnitrat durch Bleinitrat und umgekehrt, Kaliumsulfat durch Schwefelsäure, Quecksilberchlorid $HgCl_2$ durch Kochsalz, Aluminiumhydroxyd durch Kalilauge usw. Die Löslichkeit des Gipses wird durch geringe Mengen von Ammonsulfat erniedrigt, durch größere Mengen jedoch erhöht[1]). Ähnliches ist beim Bleichlorid $PbCl_2$ und Salzsäure der Fall[2]).

Auch die von A. A. NOYES bewiesene Erfahrungsregel, daß die Löslichkeit eines Salzes durch die Zufügung eines Elektrolyten ohne gleichnamiges Ion erhöht wird, findet durch das „Löslichkeitsprodukt" ihre einfache Erklärung. Infolge der Zufügung des fremden Stoffes werden die Ionen A und K teilweise zu neuen undissoziierten Molekülen (oder zu neuen komplexen Ionen) gebunden, und um das Löslichkeitsprodukt $C_A \cdot C_K$ auf der konstanten Höhe zu halten, muß somit ein gewisser Betrag des Bodenkörpers in Lösung gehen. So nimmt die Löslichkeit von Gips durch Salzsäurezusatz deutlich zu, weil $Ca^{\cdot\cdot}$ teilweise zu $CaCl_2$ und $CaCl^{\cdot}$, SO_4'' zu H_2SO_4 und HSO_4' gebunden wird.

Salze sind im allgemeinen in wässeriger Lösung weitgehend ionisiert. Unter den Säuren und Basen gibt es jedoch eine große Anzahl, die nur eine geringe elektrolytische Spaltung aufweisen. Sehr klein, aber doch meßbar ist die Konzentration von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen im reinen

[1]) E C. SULLIVAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, **27**, 529.
[2]) C L. v. ENDE, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1901, **26**, 129.

Wasser ($1{,}1 \cdot 10^{-7}$ g $H^{\cdot}$ und $17 \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ g OH' als Ionen in einem Liter Wasser von 25°). Ist nun ein Salz aus einer schwachen (d. h. elektrolytisch wenig dissoziierten) Säure und einer starken Base aufgebaut, so binden die in großer Menge vorhandenen Anionen einen Teil der Wasserstoffionen des Wassers zu undissoziierten Säuremolekülen. Um das elektrolytische Gleichgewicht des Wassers aufrecht zu erhalten, muß die Menge der OH'-Ionen durch Dissoziation von Wassermolekülen vermehrt werden, was sich als eine basische Reaktion der Salzlösung, z. B. gegenüber Indikatoren wie Lackmus, kundgibt. Umgekehrt haben Salze aus einer schwachen Base und starken Säure eine saure Reaktion. Die Erscheinung, daß das Wasser das elektrolytische Gleichgewicht eines Salzes merklich beeinflußt, wird als Hydrolyse bezeichnet. Derartige Fälle sind bei mineralischen Lösungen überaus häufig, wo die Kieselsäure, die Kohlensäure und die Schwefelwasserstoffsäure sehr schwache Säuren, die Tonerde und das Eisenhydroxyd sehr schwache Basen darstellen. —

Sind in einer wässerigen Lösung sehr viele verschiedene Stoffe enthalten, wie es in den natürlichen Lösungen der Lithosphäre der Fall ist, so sind die Sättigungswerte und die Gleichgewichte in der Lösung trotzdem vollständig definiert, wenn man die Löslichkeitsprodukte für alle Kombinationen der Ionen, diejenigen des Wassers einbegriffen, und den Dissoziationsgrad der Moleküle kennt. Der letztere kann bei schwerlöslichen Salzen in erster Annäherung zu 1, d. h. es können die Salze als praktisch vollständig dissoziiert angenommen werden. Sobald irgend ein Ionenprodukt in der zusammengesetzten Lösung das Löslichkeitsprodukt übersteigt, muß Auskristallisation der entsprechenden Verbindung stattfinden. Diese Löslichkeitsprodukte sind nun durch Löslichkeitsbestimmungen der Salze in reinem Wasser zu ermitteln, und solche Bestimmungen sind daher auch für Lösungen mit vielen Komponenten vom größten Werte. Ist die Löslichkeit L Gramm-Mole pro Liter, so ist bei binären Elektrolyten $C_A = C_K = L$ und somit das Löslichkeitsprodukt $= L^2$.

Der Versuch, die Löslichkeit schwerlöslicher Verbindungen durch Verdunstung der gesättigten Lösung und Wägung festzustellen, liefert im Allgemeinen nur sehr ungenaue Zahlen. Genaue Werte werden dagegen erhalten mit der Methode von KOHLRAUSCH, nach welcher die Löslichkeit aus der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bestimmt wird[1]). Nach S. 37 ff. ist die Leitfähigkeit dem Produkt aus Ionenkonzentration und Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen proportional.

[1]) Auch kann man die Löslichkeit schwerlöslicher Salze nach der Methode von NERNST durch die elektromotorische Kraft einer „Konzentrationskette“ (vergl. S. 42 f.) bestimmen. Beide Elektroden bestehen aus dem Metall des zu untersuchenden Salzes. Die eine Elektrode ist mit einem gut löslichen Salz dieses Metalls in einer bekannten

Die Wanderungsgeschwindigkeiten sind für die häufiger vorkommenden Ionen ein- für allemal bestimmt. Nimmt man also die elektrolytische Dissoziation der Salze als vollständig an, so gibt die Leitfähigkeit ein direktes Maß für die Löslichkeit. Sonst muß man für den Dissoziationsgrad eine Korrektur anbringen, wie es von KOHLRAUSCH in zahlreichen Fällen ausgeführt wurde.

Bei den Bestimmungen von WEIGEL an vielen mineralogisch wichtigen Sulfiden ist diese Korrektur nicht vorgenommen worden. In der folgenden Tabelle sind die einschlägigen mit neueren zuverlässigen Methoden erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Nach KOHLRAUSCH war es besonders W. BÖTTGER, der umfangreiche Untersuchungen über den Gegenstand anstellte. Methodisch besonders interessant ist das von von W. BILTZ[1]) bei seinen zahlreichen Messungen eingeschlagene ultramikroskopische Verfahren, welches auch O. WEIGEL[2]) in einer neueren Arbeit zur Bestimmung der Löslichkeit von PbS benutzte. In der zuletztgenannten Arbeit macht WEIGEL auf die sehr erheblichen Unterschiede aufmerksam, welche die Bestimmungen der Löslichkeitsbestimmungen in reinem Wasser und andererseits die Bestimmungen der Ionen- (Löslichkeits-) produkte ergaben. In solchen Fällen, wo man die Ionen des gelösten Stoffes nicht sicher kennt, sind die Methoden der direkten Löslichkeitsbestimmung vorteilhafter, weil alsdann die Bestimmung der Löslichkeitsprodukte durch unrichtige Annahmen über die bei der Dissoziation und Hydrolyse vorhandenen Ionen Resultate falscher Größenordnung veranlassen muß. Die insbesondere von L. BRUNER und J. ZAWADZKI[3]) bestimmten und berechneten sehr niedrigen Zahlen der Löslichkeitsprodukte vieler Sulfide enthalten fehlerhafte Grundannahmen über den Ionenzerfall der Sulfide. WEIGEL macht es sehr wahrscheinlich, daß die Schwermetallsulfide stufenweise dissoziieren, so daß zuerst komplexe Ionen auftreten, aus denen erst durch weiteren Zerfall die einfachen atomaren Ionen entstehen. Die Methoden der direkten Löslichkeitsbestimmung ergaben die gesamte gelöste Menge, die Löslichkeitsprodukte beziehen sich nur auf einfachen Zerfall, z. B. $[Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [S^{\prime\prime}]$.

Bei der Angabe einer Löslichkeit ist es immer nötig, die Art des Bodenkörpers (Hydrat oder anhydrische Verbindung, ob kolloid oder kristallisiert, welche Modifikation bei polymorphen Körpern, usw.) genau

---

Konzentration C_1 umgeben, die andere Elektrode mit der gesättigten Lösung der fraglichen Verbindung. Nach NERNSTs Formel ist die elektromotorische Kraft der Kette

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit des Metalls und C_2 die gesuchte Konzentration darstellt.

[1]) W. BILTZ, Zeitschr. f. phys. Ch. **58**, 1907, 288.

[2]) O. WEIGEL, Sitzgs.-Ber. d. Marb. Ges. z. Bef. d. Wiss. **1921**, 35—50. Methodisch interessant durch mannigfaltige Anwendung direkter Löslichkeitsbestimmungen, insbesondere auch ultramikroskopische und galvanische; bei letzterer wurde das Potential von Bleisulfid-Elektroden in $Pb(NO_3)_2$- und Na_2S-Lösung gegen $^1/_{10}$ Normal-Kalomel-Elektrode gemessen (vergl. J. BERNFELD, Zeitschr. f. phys. Ch. **25**, 1898, 46). Die Annahme des komplexen Zerfalls der Sulfide steht in Analogie mit Anschauungen von BEUTELL und MATZKE (Zeitschr. f. anorg. Ch. **86**, 1914, 48), A. THIEL und H. GESSNER (Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 263) und P. NIGGLI (Lehrb. d. Min. 1920, 328). Vergl. auch A. MIOLATI (ABEGGs Handb. d. anorg. Ch. **IV**, 2, 1913, 723).

[3]) L. BRUNER und J. ZAWADZKI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **65**, 1910, 136.

Löslichkeit schwerlöslicher Salze (als Gangminerale vorkommend oder zu erwarten) in reinem Wasser.

Mineralname[1])	Formel	Art des Bodenkörpers	Temp.	der wasserfreien Verbindung im Liter		Beobachter
				mg	g-Mole	
Oxyde:						
	Ag_2O	gefällt	19,96°	21,4	$92{,}4 \cdot 10^{-6}$	W. Böttger, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1903, **46**, 602.
Brucit	$Mg(OH)_2$	„	18	ca. 9	ca. $150 \cdot 10^{-6}$	F. Kohlrausch u. F. Rose ibid. 1893, **12**, 241.
Bleiglätte	PbO	gelb, gefällt	22	12,3	$53 \cdot 10^{-6}$	R. Ruer, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1906, **50**, 265.
	„	rot, gefällt (nach Ruer die stabile Form)	22	6,3	$28 \cdot 10^{-6}$	
	HgO	käuflich (rotes und gelbes Oxyd verhalten sich gleich, die Farbe hängt von der Korngröße ab)	25	51,5	$238 \cdot 10^{-6}$	K. Schick, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1903, **42**, 172.
Sulfide:						
Manganblende. . .	MnS	grün, kristallisiert	18	4,74	$54{,}5 \cdot 10^{-6}$	O. Weigel, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1907, **58**, 293.
	„	fleischfarbig, gefällt	18	6,23	$71{,}60 \cdot 10^{-6}$	
Magnetkies. . . .	FeS	Magnetkies, künstlich	18	4,71	$53{,}6 \cdot 10^{-6}$	
	„	gefällt	18	6,16	$70{,}1 \cdot 10^{-6}$	
Pyrit.	FeS_2	Pyrit, Freiberg	18	4,91	$40{,}89 \cdot 10^{-6}$[2])	
	„	Pyrit, künstlich	18	4,90	$40{,}84 \cdot 10^{-6}$	
Millerit	NiS	Millerit, künstlich	18	1,48	$16{,}29 \cdot 10^{-6}$	
	„	gefällt	18	3,62	$39{,}87 \cdot 10^{-6}$	
	CoS	„	18	3,79	$41{,}62 \cdot 10^{-6}$	

[1]) Einige Bodenkörper dürften kolloid gewesen sein, der Mineralname gilt dann für das entsprechende Kristalloid.

[2]) Nach Gött. Nachr. 1906 Math. Ph. Kl., S. 547. In Zeitschr. f. Phys. Ch. l. c. wohl ein Druckfehler.

Mineralname	Formel	Art des Bodenkörpers	Temp.	der wasserfreien Verbindung im Liter		Beobachter
				mg	g-Mole	
Reguläre Form von Kupferglanz . .	Cu_2S	kristallisiert	18°	0,49	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$	O. Weigel, l. c.
Kupferindig . . .	CuS	gefällt	18	0,34	$3{,}51 \cdot 10^{-6}$	
Zinkblende	ZnS	Blende, Santander	18	0,65	$6{,}65 \cdot 10^{-6}$	
	„	„ künstlich	18	0,65	$6{,}63 \cdot 10^{-6}$	
Wurtzit	„	Wurtzit, künstlich	18	2,81	$28{,}82 \cdot 10^{-6}$	
	„	gefällt	18	6,83	$70{,}60 \cdot 10^{-6}$	
Auripigment . . .	As_2S_3	„	18	0,52	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	W. Biltz, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1907, 58, 288.
Silberglanz	Ag_2S	„	18	0,14	$0{,}522 \cdot 10^{-6}$	O. Weigel, l. c.
Greenockit	CdS	Greenockit, künstlich	18	1,30	$8{,}99 \cdot 10^{-6}$	
	„	gefällt	18	1,30	$9{,}00 \cdot 10^{-6}$	
	SnS	kristallisiert	18	0,02	$0{,}14 \cdot 10^{-6}$	
	SnS_2	„Musivgold“	18	0,21	$1{,}13 \cdot 10^{-6}$	
Antimonglanz . . .	Sb_2S_3	gefällt	18	1,75	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	
Zinnober	HgS	„	18	0,012	$0{,}054 \cdot 10^{-6}$	
Bleiglanz	PbS	Bleiglanz, Freiberg	18	0,29	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$	
	„	„ künstlich	18	0,29	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$	
	„	„ durch Umwandlung von gefälltem PbS	18	0,28	$1{,}18 \cdot 10^{-6}$	
	„	gefällt	18	0,86	$3{,}60 \cdot 10^{-6}$	
Wismutglanz . . .	Bi_2S_3	„	18	0,18	$0{,}35 \cdot 10^{-6}$	

Mineralname	Formel	Art des Bodenkörpers	Temp.	der wasserfreien Verbindung im Liter		Beobachter
				mg	g-Mole	
Halogenide:						
Sellait	MgF_2	gefällt	18°	87,4	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	F. Kohlrausch, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1908, **64**, 168.
Flußspat	CaF_2	Flußspat, Weardale	18	15,0	$0{,}193 \cdot 10^{-3}$	
	„	gefällt	18	16,3	$0{,}209 \cdot 10^{-3}$	
	SrF_2	„	18	117,3	$0{,}933 \cdot 10^{-3}$	
	BaF_2	„	18	1605	$9{,}15 \cdot 10^{-3}$	
	PbF_2	„	18	641	$2{,}62 \cdot 10^{-3}$	
Hornsilber	AgCl	„	20	1,53	$10{,}6 \cdot 10^{-6}$	W. Böttger, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1906, **56**, 83.
	„	„	100	21,8	$153 \cdot 10^{-6}$	
Bromyrit	AgBr	„	20	0,114	$0{,}54 \cdot 10^{-6}$	
	„	„	100	3,7	$20 \cdot 10^{-6}$	
Jodyrit	AgJ	„	21	0,004	$0{,}016 \cdot 10^{-6}$	Kohlrausch, l. c.
Kalomel.	HgCl	„	18	ca. 2	ca. $8{,}5 \cdot 10^{-6}$	
	HgJ_2	rot, gefällt	18	ca. 0,3	ca. $0{,}7 \cdot 10^{-6}$	
Cotunnit	$PbCl_2$	gefällt	19,95	9613	$3{,}46 \cdot 10^{-2}$	Böttger, l. c. 1903.
Sulfate und Verwandte:						
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Mineral und gefällt	19,94	2036	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$	
Coelestin	$SrSO_4$	Mineral	18	114,3	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	Kohlrausch, l. c.
	„	gefällt	18	114,3	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	
Schwerspat. . . .	$BaSO_4$	Mineral	18	2,64	$11{,}4 \cdot 10^{-6}$	
	„	gefällt	18	2,30	$9{,}9 \cdot 10^{-6}$	

Mineralname	Formel	Art des Bodenkörpers	Temp.	der wasserfreien Verbindung im Liter		Beobachter
				mg	g-Mole	
Anglesit	$PbSO_4$	gefällt	19,95	42,3	$1{,}39 \cdot 10^{-4}$	Böttger, l. c. 1903.
Rotbleierz	$PbCrO_4$	„	18	0,1	$0{,}3 \cdot 10^{-6}$	Kohlrausch, l. c.
Phosphate:	Ag_3PO_4	„	19,46	6,44	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	Böttger, l. c. 1903.
	$Pb_3(PO_4)_2$	„	19,95	0,135	$1{,}66 \cdot 10^{-7}$	
Karbonate:						
Kalkspat	$CaCO_3$	Isländer Kalkspat	25	14,33[2])	$14{,}3 \cdot 10^{-5}$	J. Kendall, Philos. Magaz. 1912, **23**, 958 (direkte titrimetrische Bestimmung).
			50	15,04	$15{,}0 \cdot 10^{-5}$	
			100	17,79	$17{,}8 \cdot 10^{-5}$	
Aragonit[1])	$CaCO_3$	Mineral	25	15,28	$15{,}3 \cdot 10^{-5}$	
			50	16,17	$16{,}2 \cdot 10^{-5}$	
			100	19,02	$19{,}0 \cdot 10^{-5}$	
Strontianit	$SrCO_3$		18	ca. 10	ca. $6{,}7 \cdot 10^{-5}$[2])	A. Bineau, Ann. chim. et phys. 1857, **51**, 299.
Witherit	$BaCO_3$		16	18,6	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$[2])	Th. Schloesing, Compt. rend. 1872, **75**, 73.
Magnesit	$MgCO_3$	als Trihydrat als Magnesit		360 Mg 1,01 CO_2 22 „ 70 „	stark hydrolysiert	R. C. Wells, Journ. Chem. Amer. Soc. **37**, 1915, 1704—7.
Cerussit	$PbCO_3$	gefällt (Präparate verschiedener Darstellung)	19,96	1,1 bis 1,75	$4{,}15 \cdot 10^{-6}$ bis $6{,}55 \cdot 10^{-6}$	Böttger, l. c. 1903.
	Ag_2CO_3	gefällt	25	32	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$	J. F. Spencer und M. Lepla, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1909, **65**, 14.

[1]) F. Kohlrausch und F. Rose (Zeitschr. f. Phys. Ch. 1893, **12**, 241) finden bei Leitfähigkeitsmessungen in bei Atmosphärendruck mit CO_2 gesättigtem Wasser Aragonit um ca. 15 % löslicher als Kalkspat. Über das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Kalkspat und Aragonit s. ausführliche Übersicht der Messungen bei J. Johnston, H. E. Merwin und E. D. Williamson, Amer. Journ. of sc. [4] **41**, 1916, 473—512; s. a. E. A. Seyer und P. V. Lloyd, Journ. Chem. Soc. London **111**, 1917, 994—1001. $MgCO_3$ erleidet starke Hydrolyse.

[2]) F. Kohlrausch (Zeitschr. f. Phys. Ch. 1908, **64**, 161) findet ungefähr dieselben Werte (bei 18° $CaCO_3$ $13 \cdot 10^{-5}$, $SrCO_3$ $7{,}5 \cdot 10^{-5}$, $BaCO_3$ $12 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter); sie sind aber wegen der Hydrolyse wenig sicher. Für $BaCO_3$ vergl. G. Weissenberger, ibid. 1914, **88**, 257.

zu beachten, ein Umstand, der bei älteren Bestimmungen öfter vernachlässigt wurde.

Bei den Sulfiden zeigt sich im Allgemeinen eine Abnahme der molekularen Löslichkeit mit zunehmendem Atomgewicht des Schwermetalls (die Reihenfolge in der Tabelle ist entsprechend gewählt). Irgendwelche Gesetzmäßigkeit herrscht hier jedoch nicht. Bei den wahrscheinlich sämtlich regulär[1]) kristallisierenden Fluoriden CaF_2, SrF_2, BaF_2 und PbF_2 ist das Verhalten gerade umgekehrt. Die erheblich größere Löslichkeit des Wurtzits im Vergleich zur Zinkblende stimmt mit der relativen Instabilität des Wurtzits überein (S. 378). Von besonderem Interesse ist auch das Verhalten von NiS gegen saure Lösungen, wobei durch Polymerisation erhebliche Verschiedenheiten sich einstellen können (s. A. THIEL und H. GESSNER, s. u.). Trotz der mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit verlaufenden Zersetzung von Sulfiden (Zinkblende und Bleiglanz) mit verdünnten Säuren scheint eine hydrolytische Spaltung vorherzugehen[2]).

Bekanntlich erhöht sich die Löslichkeit der Karbonate sehr stark durch gleichzeitig gelöstes Kohlendioxyd. So beträgt diejenige von Calciumkarbonat bei 25° 1100—1300 mg im Liter, wenn die Lösung unter einer Atm. Kohlensäuredruck steht, also etwa 100mal mehr als im reinen Wasser.

Die Literatur über diesen Gegenstand ist sehr reichhaltig, sie wurde ausführlich referiert von G. LINCK und namentlich von H. LEITMEIER im 1. Bande von DOELTERS Handbuch der Mineralchemie (1911), worauf hier verwiesen werden möge.

Über die Löslichkeit der Silikate liegen noch keine exakten Daten vor[3]). Die meisten Silikate werden durch Wasser zersetzt, so daß der Bodenkörper, für welchen die Löslichkeit bestimmt wird, erst genau festgestellt werden muß. Nur wenige Silikate wie Apophyllit und andere Zeolithe gehen ganz in Lösung und kristallisieren aus der wässerigen Lösung unverändert wieder aus (WÖHLER 1848[4]), DOELTER[3])). Die Löslichkeitsbestimmung der Silikate durch Leitfähigkeitsmessungen ist bisher wegen der Hydrolyse und der Unkenntnis über die in der Lösung befindlichen Ionengattungen mit ihren spezifischen Wanderungsgeschwindigkeiten nicht möglich gewesen.

W. BÖTTGER stellte eine wichtige Tabelle von Löslichkeitsprodukten schwerlöslicher Salze in den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen (4. Aufl. 1912, S. 1199—1203) zusammen. Die Literatur ist (anscheinend erschöpfend) bis Ende 1910 berücksichtigt.

[1]) Vergl. P. GROTH, Chem. Kristall. I, 1906, 205.

[2]) Siehe F. ROSENKRÄNZER, Zeitschr. f. anorg. Ch. **87**, 1914, 319—334.

[3]) Orientierende Bestimmungen z. B. bei C. DOELTER, TSCHERM. Mitt. 1890, **11**, 319.

[4]) Vergl. die Untersuchungen von F. CORNU (TSCHERM. Mitt. 1905, **24**, 417) über saure und alkalische Reaktion der Silikate bei der Behandlung mit Wasser.

VII. Änderung der Löslichkeit wenig löslicher Salze mit Temperatur und Druck

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir (mit wenigen Ausnahmen) die Löslichkeiten bei gewöhnlicher Temperatur mitgeteilt. Für die hydrothermale Mineralbildung kommt jedoch die Löslichkeit bei hoher Temperatur und wohl auch meist bei höherem Druck in Frage. Genaue Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Salze bei hoher Temperatur sind wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten nur selten ausgeführt. In den wenigen untersuchten Fällen hat sich aber ein stark ausgesprochener Temperatureinfluß geltend gemacht. So fand W. BÖTTGER die Löslichkeit von AgCl bei 100° 14,3mal größer als diejenige bei 20° und für AgBr betrug das Verhältnis Löslichkeit bei 100°: Löslichkeit bei 20° sogar 35 (vergl. S. 386). Weiterhin bestimmte F. KOHLRAUSCH[1]) den Gang der Löslichkeit vieler schwerlöslicher Salze zwischen etwa 0 und 40°. Während die experimentellen Daten auf diesem Gebiete also nur dürftig sind, sind wir durch thermodynamische Betrachtungen imstande, theoretisch über die Löslichkeitsänderung mit der Temperatur sowohl qualitative wie auch quantitative Schlüsse zu ziehen.

Findet die Auflösung unter Wärmeaufnahme statt, so nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu und umgekehrt für eine Wärmefreigabe bei der Auflösung, die immerhin mehr zu den Ausnahmen gehört (Salz mit Wasser geschüttelt gibt meist eine Abkühlung). Die Lösungswärme, die für diese Regel in Betracht kommt, ist die Wärmetönung beim Auflösen der allerletzten Menge vor erreichter Sättigung, die differentielle Lösungswärme nach BAKHUIS ROOZEBOOM (letzte Lösungswärme). Manchmal wie beim Kupferchlorid $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ ist die Lösungswärme der ersten Salzmenge positiv (Wärmeentwicklung), die der letzten jedoch negativ und es wurde dann auch entsprechend dem allgemeinen Gleichgewichtsprinzip eine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur festgestellt[2]). Bei wenig löslichen Verbindungen fällt der Unterschied der „ersten" Lösungswärme, der differentiellen Lösungswärme und der „integralen" Lösungswärme (von der ersten Menge bis zur Sättigung) — natürlich immer für eine gleiche Menge des aufgelösten Stoffes berechnet — fort.

Quantitativ ändert sich die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe mit der Temperatur nach einer von VAN'T HOFF (1886) angegebenen einfachen Formel, die mit der Änderung der Gleichgewichtskonstante homogener Gemische mit der Temperatur (S. 319) große Ähnlichkeit aufweist. Für elektrolytisch nicht merklich dissoziierte Stoffe gilt

[1]) F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1908, **64**, 168.

[2]) L. TH. REICHER und CH. M. VAN DEVENTER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1890, **5**, 559.

$$\frac{d \ln c}{d t} = \frac{-Q}{R T^2}$$

und für Stoffe, bei welchen 1 Molekül in der Lösung zu i Teilchen zerfällt,

$$\frac{d \ln i c}{d t} = \frac{-Q}{R i T^2}.$$

c ist die molekulare Konzentration des gelösten Stoffes, Q die fiktive (differentielle) Lösungswärme, ebenfalls auf molekulare Mengen bezogen und in Kalorien ausgedrückt, T die absolute Temperatur.

Für ein kleines Temperaturintervall, in welchem man Q und i von der Temperatur unabhängig annehmen kann, läßt sich die Formel auch schreiben

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{-Q}{2 i} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Kennt man die Löslichkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen, so gestattet die Formel umgekehrt die Berechnung der Lösungswärme Q.

Als Beispiele erwähnen wir nach VAN'T HOFF[1]) die Bestimmungen bei Baryumsulfat und Chlorsilber.

	Temperaturen		V_1	V_2	— Q ber.	— Q gef.
$BaSO_4$	18,4°	37,7°	50 055	37 282	5 500	5 583
AgCl	13,8°	26,5°	102 710	55 120	15 992	15 850

V ist das Volumen in Litern, in welchem ein Gramm-Molekül enthalten ist, also offenbar $V_1 = \frac{1}{c_1}$ und $V_2 = \frac{1}{c_2}$. — Unsere Kenntnisse über die Lösungswärmen schwerlöslicher Stoffe sind im übrigen noch sehr spärlich.

Die Änderung der Löslichkeit mit dem Druck ist sehr viel geringer als diejenige mit der Temperatur[2]). Ein merklicher Druckeinfluß tritt erst ein, wenn der Druck auf das Tausendfache oder dergl. gesteigert wird. Auch hier gibt das Prinzip der Gleichgewichtsverschiebung an, in welchem Sinne sich die Löslichkeit mit dem Druck ändert: Findet die Auflösung unter Kontraktion statt, so bedingt eine Druckzunahme eine Vergrößerung der Löslichkeit und umgekehrt. Kontraktion bei der Auflösung ist die gewöhnliche Erscheinung, eine Ausnahme bietet aber z. B. das Ammoniumchlorid.

Quantitativ wird auch die Änderung der Löslichkeit mit dem Druck für wenig lösliche Stoffe durch eine einfache Formel beherrscht, die

[1]) J. H. VAN'T HOFF, Vorlesungen I, 1901, 154.

[2]) Über ältere diesbezügliche Versuche s. G. SPEZIA, Atti d. Accad. R. di Torino **40**, 1905, 1; Atti d. Congr. d. natural. ital. Mil. 1907. S. aber E. COHEN und A. L. R. MOESVELD, Versl. Kon. Akad. v. Wet. **26**, 1918, 134; Chem. Weekbl. **1918**, 366, 1001.

GULDBERG schon im Jahre 1870 ableitete. Es gilt für konstante Temperatur und für solche Lösungen, in denen das RAOULTsche Gesetz sich erfüllt:

$$\frac{d \ln c}{d p} = \frac{-\triangle V}{R T},$$

wo R die Gaskonstante und $\triangle V$ die Volumzunahme bedeutet, wenn 1 Gramm-Molekül des Bodenkörpers in einer sehr großen Menge der (nahezu) gesättigten Lösung aufgelöst wird. Muß die elektrolytische Dissoziation berücksichtigt werden, so ist wieder der Faktor i einzuführen[1]):

$$\frac{d \ln c}{d p} = \frac{-\triangle V}{R i T}.$$

Die Beziehnung

$$\left(\frac{d \ln c}{d p}\right)_t : \left(\frac{d \ln c}{d T}\right)_p = -\frac{T \triangle V}{Q}$$

wird als BRAUNsches Gesetz bezeichnet[2]).

So nimmt die Löslichkeit von NH_4Cl in Wasser durch einen Druck von 160 Atm. um 1 % ab, diejenige von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ nimmt bei 60 Atm. um 3,2 % zu[3]). Sehr genaue Bestimmungen der Löslichkeitsänderung mit dem Druck bei einigen Sulfaten (Zinksulfat und Kadmiumsulfat) und beim Chlornatrium führte E. COHEN[4]) mit einigen Schülern aus. Eine Prüfung der obigen Formel beabsichtigte man bei diesen Versuchen jedoch noch nicht. Die früheren Bestimmungen von SORBY (1863), BRAUN (1887) u. a. waren mehr qualitativer Art, und auch die annähernd quantitativen Versuche von v. STACKELBERG[5]) sind noch mit vielen Fehlerquellen behaftet gewesen.

Für die Löslichkeitsänderung des Chlornatriums durch einen Druck bis 1500 Atm. bei 24,05° fanden COHEN, INOUYE und EUWEN:

Druck in Atm.	g NaCl auf 100 g Wasser
1	35,90
250	36,25
500	36,55
1000	37,02
1500	37,36

[1]) Vergl. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heter. Gleichgew. II, 1904, 398.

[2]) S. dazu A. L. R. MOESVELD, l. c. p. 1241, 1553; Diss. Amsterd. 1918.

[3]) Vergl. J. H. VAN'T HOFF, Vorl. ü. theoret. u. phys. Ch. I, 1898, 27.

[4]) E. COHEN und L. R. SINNIGE, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1909, **67**, 432; **69**, 102. E. COHEN, KATSUJI INOUYE und C. EUWEN, ibid. 1910, **75**, 257. Vergl. auch G. TAMMANN, Zeitschr. f. Elektroch. 1910, **16**, 592; s. a. H. F. SILL, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 2632 bis 2643.

[5]) E. v. STACKELBERG, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1896, **20**, 337.

VIII. Löslichkeit und Korngröße

Bei Flüssigkeiten ist die Dampftension kleiner Tröpfchen größer als diejenige einer großen, von einer ebenen Oberfläche begrenzten Masse. Dieser Unterschied läßt sich aus der Oberflächenspannung quantitativ berechnen. Als Analogie hat man auch eine Zunahme der Löslichkeit (bezw. der Lösungs„tension") für eine sehr feine Verteilung des Bodenkörpers angenommen. Weil aber über die Oberflächenspannung kristallisierter Körper noch sehr wenig Sicheres bekannt ist, entzieht sich die Löslichkeitsänderung mit der Korngröße einer theoretischen Erörterung. Die experimentellen Angaben über diesen wichtigen Gegenstand bestätigen den qualitativen Schluß.

So fand HULETT[1]), daß Gipsteilchen von 0,3 μ Größe bis zur Konzentration von 18,2 Millimol und solche von 2 μ nur zu 15,33 Millimol löslich sind. Beim Baryumsulfat sind die Unterschiede noch erheblicher: bei 1,8 μ 2,29 mg pro Liter, und bei 0,1 μ 4,15 mg (hierauf beruht auch vielleicht der von KOHLRAUSCH gefundene Unterschied der Löslichkeit von künstlichem Baryumsulfat und Schwerspat, vergl. die Tabelle S. 386).

Im Allgemeinen kann eine Teilchengröße von 2 μ als Grenze angenommen werden, über welche hinaus die Löslichkeit den minimalen, von weiterer Vergrößerung der Teilchen unabhängigen Wert besitzt. Diese Löslichkeiten sind infolge der benutzten Methode bei den Bestimmungen von KOHLRAUSCH und BÖTTGER wohl durchweg erhalten worden.

Die Erscheinung der Kornvergrößerung durch Zusammenbacken von feuchten Kristallmassen, welche man bei der Diagenese feinkörniger Sedimente oft beobachtet, hat man auf die größere Löslichkeit kleiner Körner gegenüber größeren zurückgeführt. Daß bei solchen Vorgängen aber insbesondere der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit $\frac{dc}{dt}$ sowie die Häufigkeit und der Betrag von Temperaturschwankungen für die Geschwindigkeit dieser Art von Diagenese maßgebend ist, zeigte G. TAMMANN[2]).

Daß die Reaktionsfähigkeit und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit abnormal von der Korngröße abhängt, hat E. PODSZUS[3]) an schwerlöslichen Oxyden nachgewiesen.

---

[1]) G. A. HULETT, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1902, **37**, 385; 1904, **47**, 357; s. auch W. OSTWALD, ebendort **34**, 495. Über den Einfluß der Zerteilungsarbeit und der beim Pulvern der Substanzen erfolgten Kaltbearbeitung der Versuchssubstanz auf die Löslichkeitsdaten s. G. TAMMANN, Die Aggregat-Zust. 1922, 209 f. Man mußte die Löslichkeit unverletzter Kristalle verschiedener Größe vergleichen, oder den normalen Zustand der bearbeiteten Substanz durch Erhitzen wiederherstellen (s. a. G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **110**, 1920, 166—168; F. MEISSNER, ebendort, S. 169—186.

[2]) G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 85. Vergl. auch einen anschaulichen Versuch von R. MARC, Vorlesungen über die chem. Gleichgewichtslehre, Jena 1911, S. 27.

[3]) E. PODSZUS, Zeitschr. f. phys. Ch. **92**, 1917, 227—237.

IX. Succession und Paragenesis der hydrothermalen Erze und der Kluftmineralien im allgemeinen

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, daß die Ausscheidung der Mineralien aus Lösungen im wesentlichen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösung, daneben auch von der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, also von der Zeit abhängig ist. Es ist die eben erst in Angriff genommene Aufgabe der synthetischen Gesteinsforschung, die Daten für die Anwendung solcher physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten auf das Naturvorkommen zu ermitteln. Daraus wird dann folgen, ob gewisse Mineralien und ihre Vergesellschaftungen (Paragenesen) bei hoher Temperatur, also im Allgemeinen in großer Erdtiefe, oder niederer Temperatur entstehen können, ob neutrale, alkalische oder saure Lösung dafür förderlich bezw. notwendig ist, ob Gleichgewicht bei der Bildung geherrscht hat, ob und welcher Wechsel der Lösungen angenommen werden muß usw., vor allem auch in welcher Weise die Mineralien aufeinander folgen werden (Successionen).

Über alle diese Fragen liegt namentlich in bezug auf die Erze und ihre nicht Schwermetall führenden Begleitmineralien ein ausgedehntes Beobachtungsmaterial des natürlichen Vorkommens vor, das in den neueren Werken über Erzlagerstättenkunde (Beyschlag-Krusch-Vogt, Beck, Stelzner-Bergeat u. a.) gesammelt wurde. In letzter Zeit hat besonders W. Lindgren[1]) die hier gültigen allgemeinen Gesichtspunkte hervorgehoben. Die Succession und Paragenesis der alpinen Kluftmineralien wurde von J. Königsberger[2]) ausführlich bearbeitet. Es liegt außerhalb des diesem Buche gesteckten Rahmens, das vorhandene Material nach physikalisch-chemischen Prinzipien ordnen zu wollen; einen Anfang dazu machte P. Niggli in dem mehrfach erwähnten Werke über die leichtflüchtigen Bestandteile des Magmas (1920) und in seinem Lehrbuche der Mineralogie (Berlin 1920). Es wird die Aufgabe späterer Einzelarbeit sein, im Sinne dieser Werke und des vorliegenden das vorhandene Material übersichtlich zu gliedern.

Die Unterscheidung der Mineralparagenesen geschieht in syngenetische, wenn sie gleichzeitig oder im gleichen Zyklus gebildet wurden, und epigenetische Assoziationen, wenn die Entstehung der Mineralien auf ihrer Lagerstätte einem anderen Zyklus angehört als der vorher-

[1]) W. Lindgren, Econ. Geol. 1907, **2**, 104. Derselbe, Mineral Deposits, New York 1913.

[2]) J. Königsberger, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1912, **64**, 501. Zeitschr. f. Krist. 1913, **52**, 151. Doelters Handb. d. Mineralch. Bd. II, 1912, 27. Abhdl. d. Bayr. Akad. d. Wiss. math.-phys. Kl. **28**, 1917, Nr. 10 u. 11.

gehende, wohin die Kluftbildungen, Gänge und die Verdrängungs- (metasomatischen) Bildungen zu zählen sind.

Die unmittelbar an der Peripherie magmatischer Komplexe (von Eruptivgesteinen) auftretenden Paragenesen werden nach A. BERGEAT zweckmäßig als perimagmatisch, die in größerer Entfernung vom magmatischen Herde entfernten Bildungen aus aufsteigenden (aszendenten) Lösungen als apomagmatisch bezeichnet.

Das wichtige Problem der Umsetzung primärer sulfidischer Erze in solche der oberen Zonen, z. B. von PbS in $PbMoO_4$ (Bleiglanz in Wulfenit, experimentell behandelt von E. DITTLER[1]), gehört ebenfalls in die zusammenhängenden Betrachtungen über die natürlichen Successionen.

Von ganz besonderer Bedeutung für die Bildung der Erzlagerstätten und der an ihnen oft beobachteten Zementationszonen durch eine sekundäre Anreicherung an metallreicheren Sulfiden (Chalkosin, Covellin, Quecksilber usw.) sind die sehr umfangreichen Studien amerikanischer Forscher über die Reaktionen zwischen Sulfiden, Sulfosalzen und Sulfaten geworden. Es sei an dieser Stelle auf die Originalarbeiten verwiesen[2]).

Daß die Oxydation von Sulfiden z. T. durch elektrolytische Wirkungen eingeleitet wird, ist nach den Versuchen von V. H. GOTTSCHALK und H. A. BÜHLER[3]) erwiesen.

Von besonderer Bedeutung sind die von G. TAMMANN[4]) angestellten Versuche über den Kationenaustausch an der Oberfläche von sulfidischen Mineralien, welcher elektrometrisch verfolgt werden kann und für das Miteintreten edlerer Metalle in Sulfidlagerstätten von Sulfiden unedlerer, so vor allem in Bleiglanz und Zinkblende von Wichtigkeit ist. Dann auch in solchen Fällen, daß das Sulfid des edleren Metalles nicht isomorph mit demjenigen des unedleren ist, bemerkt man ein „Mitreißen" des ersteren, und so ließe sich wohl der häufige Silbergehalt[5]) der Bleiglanzlagerstätten z. T. erklären. Der von TAMMANN eingeschlagene Weg verspricht bei weiterem systematischen Ausbau noch reiche Aufklärung über Paragenese und Succession.

---

[1]) E. DITTLER, Zeitschr. f. Krist. **54**, 1914, 332—342. Über Serpentinbildung s. speziell W. N. BENISON, Amer. Journ. of Sc. [4] **46**, 1918, 693—731.

[2]) E. G. ZIES, E. T. ALLEN, H. E. MERWIN, Econ. Geol. **11**, 1916, 407—503; T. M. BRODERICK, ebendort 646—651; S. W. YOUNG und N. P. MOORE, ebendort 349 bis 365, 574—581; A. F. ROGERS, ebendort 582—593; H. SCHNEIDERHÖHN, Senckenbergiana **1920**, 1—5.

[3]) V. H. GOTTSCHALK und H. A. BÜHLER, Econ. Geol. **7**, 1915, 15—34.

[4]) G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **113**, 1920, 149—162. Merkwürdig ist das Verhalten der Eisenerze (Magnetit, Pyrit, Magnetkies); das Eisen erscheint in ihnen passiviert, d. h. in edlerer Form als es gewöhnlich seiner Stellung in der Spannungsreihe entspricht.

[5]) Über die ausfällende Wirkung von Sulfiden auf Silbersalze s. C. PALMER, Zeitschr. f. Krist. **54**, 1915, 433; Journ. Wash. Acad. Sc. **5**, 1915, 351—354.

X. Die Zeolithe

Die Zeolithe bilden eine Gruppe von im allgemeinen hydrothermal entstehenden Silikaten, die in ihren Eigenschaften von den übrigen kristallisierten Silikaten stark abweichen. Infolge ihrer ausgeprägten chemischen Reaktionsfähigkeit bei gewöhnlicher und wenig erhöhter Temperatur sind die Zeolithe schon vielseitig mit Erfolg nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten untersucht worden.

In bezug auf die Entstehung scheint nur der Analcim[1]) als Gemengteil gewöhnlicher magmatischer Gesteine in Paragenese mit Nephelin, Orthoklas usw. auftreten zu können[2]), während die übrigen Zeolithe der wasserreichen Schlußperiode der Magmenerstarrung angehören[3]). Der früher (S. 328) betonte stetige Übergang zwischen dem Magma und einer heißen wässerigen Lösung macht die Ausnahmestellung des Analcims weniger schwerwiegend. Von der synthetischen Forschung unter Druck darf eine Aufklärung der bei der Zeolithbildung obwaltenden Gesetzmäßigkeiten erwartet werden (notwendiger Wasserdampfdruck, notwendige Temperatur, damit Nephelin und nicht „Nephelinhydrat" entsteht usw.).

In chemischer Hinsicht sind die meisten Zeolithe wasserhaltige Tonerdesilikate von Natron und Kalk, wobei mannigfache Mischkristallbildungen auftreten können. Über die Grenzen derartiger Mischkristallbildungen wie über die chemische Zusammensetzung vieler Zeolithe überhaupt herrscht noch vielfach Unsicherheit. Hier dürfte eine statistische Untersuchung nach der beim Augit und Granat angegebenen Methode als Vorstufe für experimentell-synthetische Arbeiten wichtige Ergebnisse zeitigen.

Neuerdings haben Foote und Bradley[4]) die Bildung von festen Lösungen im Analcim durch die sorgfältige Analyse von 8 als völlig rein erkannten Vorkommnissen zu ermitteln gesucht. Sie kommen zum Schluß, daß Na_2O (+ wenig K_2O) und Al_2O_3 (+ wenig Fe_2O_3) nahezu das Verhältnis 1 : 1 (im Mittel 1 : 1,05) und außerdem H_2O und SiO_2 sehr nahe das Verhältnis 1 : 2 (im Mittel 1 : 1,97) aufweisen. Wasser und Kieselsäure sind aber immer reichlicher vorhanden als der einfachen Formel Na Al-

[1]) Die Versuche von E. A. Stephenson (Journ. of Geol. **24**, 1916, 180—199) zeigen uns, daß der Analcim bei Einwirkung basischer Karbonatlösungen auf Feldspat sehr leicht entsteht.

[2]) Vergl. A. Pelikan, Tscherm. Mitt. 1906, **25**, 113; 1914, **33**, 187; über Analcimbasalte s. z. B. a. H. S. Washington, Amer. Journ. of sc. [4] **39**, 1915, 513; ferner J. D. Mackenzie, ebendort, p. 571. Über die Bildung des Analcims in Monticellit-Alnöiten und die Versuche von N. L. Bowen über die Reaktionen zwischen Nephelin und Diopsid s. S. 274f. Man kann gewissermaßen den Analcim als einen Hydroleucit auffassen, den Heulandit aber auch z. B. mit den Feldspaten in nähere Beziehung setzen, wie dies F. Rinne (Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. math. phys. Kl. **72**, 1920, 19ff.) gezeigt hat.

[3]) Siehe dazu z. B. die Beobachtungen von J. E. Hibsch (Tscherm. Min. Mitt. **33**, 1914, 340; **34**, 1917, 262) über dichten Natrolith und Analcim in Phonolith.

[4]) H. W. Foote und W. M. Bradley, Amer. Journ. of Sc. 1912, **33**, 433.

$SiO_{3\,2} \cdot H_2O$ entspricht. Die Formel könnte mithin empirisch als $NaAl(SiO_3)_2 \cdot H_2O \cdot x H_2Si_2O_5$ geschrieben werden, ohne damit über die Art der Komponenten etwas aussagen zu wollen.

Sehr eigenartig ist das Verhalten des Wassers in den Zeolithen. Es zeigt sich nämlich, daß das Wasser bei konstanter Temperatur allmählich ausgetrieben werden kann unter stetiger Abnahme des Dampfdrucks, im Gegensatz zu sonstigen kristallwasserhaltigen Salzen wie etwa Kupfersulfat. Versuche darüber führte G. TAMMANN[1]) mit mehreren Zeolithen nach einer von VAN BEMMELEN angegebenen Methode derart aus, daß die Substanz über Schwefelsäure-Wassergemischen bekannter Konzentration und somit bekannten Dampfdrucks so lange aufbewahrt wurde, bis sich Gleichgewicht eingestellt hatte. Der zum gewählten Dampfdruck gehörige Wassergehalt des Zeoliths wurde dann analytisch festgestellt. Bringt man den teilweise entwässerten Zeolith in eine Umgebung mit höherer Wasserdampftension, so wird wiederum

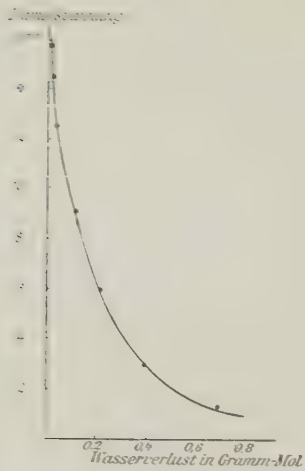


Fig. 221. Dampfspannungskurve eines allmählich entwässerten Zeolithes (Gmelinit) bei 19° (nach G. TAMMANN).

Fig. 222. Dampfspannung eines stufenweise entwässerten Salzhydrats ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bei 50°).

Wasser aufgenommen: der Vorgang ist also reversibel. In Fig. 221 und 222 sind die Dampfdruckkurven für Gmelinit bei ca. 19° und Kupfersulfat bei 50° nebeneinander gestellt. Das letztere Salz bildet nur Hydrate mit $5\,H_2O$, $3\,H_2O$, $1\,H_2O$ und das wasserfreie Salz. Sind zwei der Hydrate nebeneinander vorhanden, so ist die Phasenzahl (zusammen mit dem Dampf) drei und der Dampfdruck folglich bei gegebener Temperatur konstant. Sobald aber eines der Hydrate völlig verschwunden ist, sinkt der Dampfdruck auf eine niedrigere Stufe. Der stetige Verlauf der Kurve bei den Zeolithen läßt auf eine feste Lösung des Wassers im Zeolith schließen. Die letzten Reste des Wassers haben nur einen geringen Dampfdruck, sind somit am festesten gebunden.

[1]) G. TAMMANN, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1898, **27**, 323.

Entsprechend verschwindet das letzte Wasser beim Erhitzen des Zeoliths an der Luft erst bei hoher Temperatur (mehrere Hundert Grad, bei verschiedenen Zeolithen verschieden[1]). Für Gleichgewichtsuntersuchungen sind aber die isothermen Dampfdruckmessungen viel besser geeignet als die ältere Erhitzungsmethode. Bestimmungen des Dampfdrucks von Zeolithen bei hoher Temperatur (auch in geschmolzenem Zustande) wären zur Ermittelung ihrer Entstehungsbedingungen sehr wichtig. Solche Messungen fehlen jedoch bislang.

Der mit dem Dampfdruck wechselnde Wassergehalt der Zeolithe bringt es mit sich, daß die Analyse dieser Minerale je nach dem Wasserdampfdruck der Atmosphäre verschieden ausfällt[2]).

Beim Austreten des Wassers bleiben die Zeolithe klar durchsichtig, namentlich beim Einbetten in Öl, um die entstandenen Luftporen auszufüllen, und optisch einheitlich. Diese Tatsache wurde zuerst von E. Mallard im Jahre 1882 festgestellt und daraufhin von F. Rinne[3]) sehr eingehend an verschiedenen Zeolithen untersucht. Mit dem Wassergehalt ändert sich besonders die relative Größe der Hauptbrechungsindizes in verwickelter Weise, so daß der Winkel der optischen Achsen (bei den optisch zweiachsigen Vertretern der Gruppe) mehrmals durch Null gehen kann unter Wechsel der Lage der optischen Achsenebene. Hierbei ergab sich am Desmin die wichtige Tatsache, daß die optische Einachsigkeit jedesmal dann eintritt, wenn eine einfache ganze Zahl von Wassermolekülen mit dem Silikatmolekül verbunden ist. Auch wurde beim Heulandit der kontinuierliche Übergang von monokliner zu pseudorhombischer Symmetrie beobachtet, in welch letzterer Lage der Körper bei ganz bestimmten Hydratationsstufen (mit 3 und 1 Mol. Wasser) verweilt. Daß für sämtliche Wassermoleküle im Heulandit die gleiche An-

---

[1]) Über neuere Erhitzungsversuche an Zeolithen und Hydraten s. a. H. E. Merwin (Journ. of the Wash. Acad. of Sc. **4**, 1914, 494; Zeitschr. f. Krist. **55**, 1915, 113).

[2]) Vergl. St. J. Thugutt, Zentralbl. f. Min. 1909, 677.

[3]) Zusammenfassung mit Literaturnachweis: F. Rinne, Fortschritte der Min. usw. 1913, **3**, 159. — Einige Angaben von F. Rinne betreffs der Symmetrie teilweise entwässerten Heulandits hat O. Weigel anders befunden (O. Weigel, Sitzgs.-Ber. Ges. Bef. ges. Naturw. Marb. 1919, 5. Okt.). A. Beutell und K. Blaschke (Zentralbl. f. Min. usw. 1915, 4, 142, 195) glaubten nachgewiesen zu haben, daß der Desmin bei der Wasseraufnahme vierzehn verschiedene, stöchiometrisch wohldefinierte Hydrate bildet, indem die Sättigung des vorher entwässerten Zeolithen eine durch 14 Stufen unterbrochene Kurve vom Typus der Fig. 222 darstellte. Diese 14 Hydrate sollten nur in bestimmten eng begrenzten Temperaturgebieten beständig sein. Vor allem ist die Behauptung dieser Autoren von Bedeutung, daß nur die Wässerungskurven bindende Schlüsse über die Dampfspannungsgleichgewichte der Zeolithe erlaubten. Am vollständigsten bearbeitete diesen Gegenstand G. Stoklossa (N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **42**, 1917, 1—64), wo die Apparatur für Wässerung und Entwässerung besprochen ist und der Beweis erbracht sein soll, daß Heulandit, Skolezit, Natrolith, Harmotom, Chabasit, Analcim und Apophyllit ihr Wasser chemisch gebunden als echtes Hydratwasser enthielten.

ordnung angenommen werden muß, ist ein wichtiges Ergebnis der Untersuchungen O. Weigels[1]).

Die Erscheinung, daß gewisse Stoffe ohne Einsturz des Kristallgebäudes chemische Änderungen erfahren können, bezeichnet F. Rinne als kristallographisch-chemischen Abbau. Weiter unten werden wir noch andere Beispiele für diesen merkwürdigen Vorgang (beim Glimmer, Koenenit usw.) zu erwähnen haben. Mittels der Raumgittertheorie für die Kristallstruktur hat man ein anschauliches Bild des Kristallabbaus (ein oder mehrere Raumgitter des Kristalls werden entfernt, während die übrigen als Gerüst stehen bleiben) entwerfen können. Die Übereinstimmung dieser Anschauungen mit der Wirklichkeit wird wohl erst durch genauere röntgenogrammetrische Untersuchungen nachgewiesen werden können. Vorläufig haben indessen Lauediagramme von Heulandit und entwässertem Metaheulandit diese Beziehung bestätigt (nach F. Rinne).

Die entwässerten Zeolithe haben die Eigenschaft, Flüssigkeiten wie Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Quecksilber und Gase[2]) wie Luft, Ammoniak, Kohlensäure unter Änderung der optischen Konstanten aber unter Beibehaltung der Einheitlichkeit aufzunehmen (Mallard, Friedel). In welche Klasse von chemischen Körpern diese Verbindungen eingereiht werden müssen, ob sie mehr als kolloide Adsorptionsverbindungen (nach Bodländer, Sommerfeldt) oder als kristalloide, stöchiometrische Verbindungen (Beutell, Stoklossa) oder endlich als Mischkristalle (feste Lösungen im engeren Sinne nach Tammann, Rinne, Johnsen) aufzufassen sind, ließ sich bis vor kurzem noch nicht endgültig entscheiden: am meisten hat wohl nach O. Weigel die Auffassung derselben als feste Lösungen für sich, da auch in den echten Mischkristallen die Raumgitteranordnung eine homogene ist, wie bei diesen Zeolithen eine einheitliche Einordnung der imbibierten Substanz in das Kristallgefüge im physikalischen Verhalten sich zeigt. In dieser Hinsicht ist vor allem die raumgittertheoretische Vorstellung O. Weigels beweiskräftig, welche die charakteristischen Knickpunkte der von ihm sorgfältig aufgenommenen Ent- und Wiederwässerungskurven z. B. des Heulandits an ganz bestimmten stöchiometrisch einfachen Verhältnissen des Wassergehaltes zum Silikatreste auf raumgittertheoretisch bevorzugte einfache Anordnungen zurückführt (in Analogie mit Tammanns Betrachtungsweise der Mischkristalle, s. S. 110f.). Diese ausgezeichneten Punkte der Kurven der Wässerungsgleichgewichte liegen auf einer Geraden, so daß dann einem jeden ganzen Mol H_2O jedesmal eine Temperaturstufe von ca. 62° zugeordnet ist. Zum gleichen Ergebnis führte eine

[1]) Speziell für den Heulandit s. F. Rinne, Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. **72**, 1920, 15f.
[2]) G. Friedel, Bull. soc. min. franç. **19**, 1896, 14, 96.

Untersuchung von F. ZAMBONINI[1]) am Heulandit. Im Gegensatz zu BEUTELL und STOKLOSSA fand WEIGEL, daß gerade die Entwässerungskurven die zuverlässigeren Werte liefern. Die Gleichgewichte lassen sich von beiden Seiten erreichen, wenn bestimmte Temperaturen (z. B. 200° bei Heulandit) nicht überschritten werden.

Eine ausführliche Untersuchung des Wassergehaltes des Heulandits gab neuerdings K. H. SCHEUMANN[2]). Besonders die hysteretischen Vorgänge infolge der Verzögerung der Wasseraufnahme bei den Wässerungsvorgängen unter 186—246° verdienen in dieser Arbeit hervorragendes Interesse (s. Fig. 223). Auch SCHEUMANN gibt theoretische Vorstellungen über den Verlauf der Ent- und Wiederwässerungs-Reaktionen. Neuartig ist vor allem auch die von SCHEUMANN versuchte Verknüpfung der Gesamteffekte dieser Reaktionen mit inneren Gleichgewichten kettenartig aneinandergereihter pseudobinärer und -ternärer Systeme im Sinne der SMITSschen Theorien (vergl. S. 57). In diesem Sinne wären die Zeolithe, z. B. Heulandit, als Substanzen aufzufassen, welche jeweils aus zwei Quasi-Hydraten bestehen, die ineinander übergehen können und unbegrenzt sich zu durchmengen vermögen[3]).

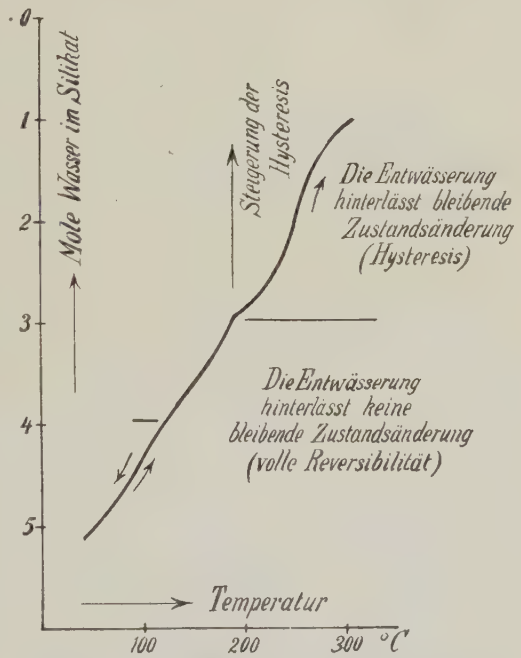


Fig. 223. Entwässerungskurve des Heulandits (nach SCHEUMANN).

L. VEGARD und H. SCHJELDERUP[4]) hatten röntgenographische Versuche gemacht, die am Chabasit bei Entwässerung eintretenden Vorgänge und Strukturbilder auf fortschreitenden Einsturz einzelner Gitterteile zurückzuführen. Dieser Anschauung gegenüber ist die einwandfrei, insbesonders von O. WEIGEL und SCHEUMANN festgestellte Reversibilität des Wässerungsvorganges zu betonen, und daher sind die von VEGARD und SCHELDERUP gezogenen Schlüsse abzulehnen.

[1]) F. ZAMBONINI, Atti R. Accad. Sc. fis. e nat. Napoli **16**, 1908, N. 1.

[2]) K. H. SCHEUMANN, Ber. Verh. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipz. **73**, 1921, 1—113. Dort sehr vollständige Literaturangabe.

[3]) S. a. F. RINNE, Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. math. phys. Kl. **72**, 1920, 14.

[4]) L. VEGARD und H. SCHJELDERUP, Ann. d. Phys. [4] **54**, 1917, 159ff.

Eine eingehende Untersuchung der Absorption von Gasen durch Chabasit stellten R. NACKEN und W. WOLFF[1]) an. Die von ihnen verwendete Apparatur ist ähnlich der S. 312, Fig. 181 wiedergegebenen; es wurde Chabasit durch Erhitzung im Vakuum teilweise entwässert, und eine bestimmte Gasmenge unter bekanntem Druck mit dem Mineral in Berührung gebracht, wonach der zeitliche Verlauf der Absorption durch einfachste Ablesungen an der Gasbürette verfolgt werden konnte. Die absorbierten Gasmengen lassen sich durch Erhitzen wieder austreiben. Das Absorptionsgleichgewicht wurde schon nach kurzer Frist (wenigen Minuten) erreicht. Im allgemeinen verhalten sich die Gase bei ihrer Absorption durch Chabasit genau ebenso wie das Zeolithwasser. Unentwässerter Chabasit absorbiert keine Gase, das Wasser wird aber durch die Gase im Maße der Entwässerung ersetzt, und es besteht eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen der Entwässerungs- und der Gasabsorptionskurve. Eine Erwärmung infolge der adiabatischen Kompression der absorbierten Gase wurde von R. NACKEN und W. WOLFF nicht beobachtet.

Ein tiefer greifender kristallographisch-chemischer Abbau der Zeolithe gelingt durch die Fortführung der Basen mit Hilfe von Säuren. Bei den kieselsäurereichen Vertretern der Gruppe wie Heulandit, Desmin und Brewsterit bleibt schließlich eine scharf ausgebildete und kristallographisch einheitliche Pseudomorphose von $SiO_2 \cdot x\,H_2O$ nach dem Ausgangsmaterial zurück. Ist der Zeolith kieselsäureärmer, so hält die entstehende Kieselsäure weniger zusammen (Chabasit, Phillipsit), bis schließlich beim Natrolith und Skolezit nur schleimige Kieselsäure ohne ebene Umgrenzung resultiert. Beim Glühen der Kieselsäurepseudomorphosen entweicht das Wasser, wobei das übrigbleibende SiO_2 noch immer kristallographische (optische) Einheitlichkeit und Anklang an den Bau des Ausgangssilikates besitzt.

Inwieweit das $SiO_2 \cdot x\,H_2O$ zu dem ursprünglichen Silikat chemisch in Beziehung steht, konnte man bisher nicht ermitteln, obwohl ausgedehnte Versuchsreihen von G. TSCHERMAK[2]) und mehreren Schülern zu dem Zwecke ausgeführt wurden. Dazu hat man das Silikat mit Salzsäure in Kieselsäure übergeführt und die Entwässerung der letzteren im Exsiccator wägend verfolgt. Trägt man die Zeit als Abszisse, den Wassergehalt als Ordinate ein, so ergeben sich Kurven mit mehr oder weniger scharfen Knickpunkten. Den Wassergehalt bei diesen Knickpunkten betrachtete man als chemisch gebunden, während das vorher entweichende nur adsorptiv festgehalten sein sollte. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Lage der Knickpunkte mit der Temperatur stark veränderlich ist[3]), während sonst die stöchiometrische Zusammensetzung einer chemischen

[1]) R. NACKEN und W. WOLFF, Centr.-Bl. f. Min. **1921**, 364—372; 388—394.

[2]) G. TSCHERMAK, Sitz.-Ber. der Akad. Wien, seit 1903. Zusammenfassende Darstellung in C. DOELTERs Handb. d. Min. Ch. II, 1, 1914, S. 223—239.

[3]) O. MÜGGE, Zentralbl. f. Min. 1908, 129, 325; J. M. VAN BEMMELEN, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 1903, 380; **49**, 1906, 125; **59**, 1908, 225; **62**, 1909, 1. Die Zeolithe in ihrem Bestand und Verhalten behandelt die Arbeit Sitzgs.-Ber. Akad. d Wiss. Wien **126**, 1917, 541—606; **127**, 1918, 177—289.

Verbindung sich innerhalb der Existenzgrenzen der Verbindung nicht mit der Temperatur verschiebt. Die Knickpunkte fallen mit einer makroskopischen Änderung der Beschaffenheit des eintrocknenden Produkts ungefähr zusammen, die auch die Geschwindigkeit des Entweichens des Wassers beeinflußt, aber mit dem Molekularbau des Kolloids keinen erkennbaren Zusammenhang hat (vergl. auch unten im kolloidchemischen Teile). Auch die zweite Annahme von TSCHERMAK c. s., daß das Verhalten der freigemachten Kieselsäure einen Schluß auf die Konstitution des ursprünglichen Silikats gestatte, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Dieses aus der organischen Chemie übernommene deduktive Verfahren hat sich bei anorganischen Körpern nicht bewährt, wie es die Geschichte der chemischen Wissenschaft aufs deutlichste vor Augen führt.

Wenn also die Schlußfolgerungen, die aus den von G. TSCHERMAK auf diesem Gebiete ausgeführten und angeregten Untersuchungen gezogen wurden, als nicht bindend bezeichnet werden müssen, so ist dadurch doch ein Tatsachenmaterial gesammelt, das sich künftighin als sehr wertvoll erweisen dürfte. —

Eine weitere sehr merkwürdige Eigenschaft der Zeolithe ist die Fähigkeit zum Austausch der Basen, wenn das Silikat mit der Lösung des Salzes eines anderen Metalls behandelt wird. So wird z. B. Analcim $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ durch Chlorkalium- oder Kaliumkarbonatlösung in Leucitsubstanz ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$) verwandelt und umgekehrt Leucit durch NaCl- oder Na_2CO_3-Lösung in Analcimsubstanz[1]). Nach den eingehenden Untersuchungen von ILSE ZOCH[2]) ist insbesondere der Basenaustausch bei Desmin und Heulandit besonders gut, weniger gut Harmotom und Skolezit, Chabasit reagiert aber wieder vorzüglich, z. B. mit $NH_4^{\cdot}$-Ionenlösungen. Die Änderung der optischen Eigenschaft mit dem Ersatz der natürlichen Bestandteile ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$) durch $NH_4^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ wurde untersucht[3]). Der Basenaustausch findet dabei nach äquivalenten Mengen statt. Besonders J. LEMBERG (s. die S. 404ff. erwähnte Arbeit von H. SCHNEIDERHÖHN), später auch ST. THUGUTT[4]), F. W. CLARKE[5]) u. a. führten umfangreiche Untersuchungen über solche Reaktionen aus. Naturgemäß fanden bei diesen Arbeiten die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, welche die Reaktionen beherrschen, noch nicht die gebührende Berücksichtigung. Gerade bei diesen Umsetzungen zwischen Lösungen und Bodenkörpern gestattet aber die Lösungs- und Ionentheorie die weitgehendste Anwendung. Es dürfte möglich sein, aus wenigen Konstanten der beteiligten Stoffe, insbesondere ihrer Löslichkeit und Hydrolyse, das Verhalten der Systeme allgemein vorauszusagen und auch das reichhaltige schon vorhandene Tatsachenmaterial unter einen Gesichtspunkt zu bringen.

---

[1]) S. z. B. über solche sekundären Analcim-Bildungen in primären leucitreichen Gesteinen A. LACROIX, Compt. rend. **168**, 1919, 637.

[2]) ILSE ZOCH, Chem. d. Erde **1**, 1915, H. 3; Diss. Berlin 1915.

[3]) Über Basenaustausch bei Desmin s. a. A. BEUTELL und K. BLASCHKE, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 142—144.

[4]) ST. J. THUGUTT, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1891, **2**, 65. Neues Jahrb. f. Min. 1894, Beil.-Bd. **9**, 554.

[5]) F. W. CLARKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1905, **46**, 197.

Neuerdings hat H. SCHNEIDERHÖHN eine Neubearbeitung der LEMBERGschen Daten aus den Jahren 1872—1888 durchgeführt. Weil diese Untersuchung sich auf andere Silikate als nur die Zeolithe bezieht, ist sie im nächsten Abschnitt gesondert behandelt.

Bei den Austauschreaktionen hat man zwei wesentlich verschiedene Vorgänge zu unterscheiden:

1. Die einwirkende Lösung wird ständig erneuert, die Umsetzung des ursprünglichen Bodenkörpers findet daher vollständig statt. Dieser Fall entspricht meist den Verhältnissen bei den in der Lithosphäre zirkulierenden Lösungen.

2. Ein Überschuß eines Bodenkörpers reagiert mit einer gegebenen Menge Lösung: die Umsetzung ist unvollständig und es bildet sich ein Reaktionsgleichgewicht.

Wir stellen dies durch das Symbol

$$\underline{AB} + CD \rightleftarrows \underline{CB} + AD$$

dar, wo die unterstrichenen Verbindungen AB und CB schwerlöslich und als Bodenkörper vorhanden, CD und AD dagegen leichtlöslich und in ungesättigter Lösung anwesend sind.

Man bezeichnet die Salzpaare im linken und rechten Gliede der Gleichung oft als reziproke Salzpaare[1]) (vgl. S. 153) und hat die Gleichgewichte mittels des Massenwirkungsgesetzes, ausgehend von den undissoziierten Salzen zu ermitteln gesucht (GULDBERG und WAAGE 1867). Sicherer aber lassen sich die Gleichgewichte solcher Systeme mittels der Ionentheorie feststellen.

Im Interesse der Anschaulichkeit betrachten wir weiter ein konkretes Beispiel, an der Reaktion

$$\underline{BaCO_3} + K_2SO_4 \rightleftarrows \underline{BaSO_4} + K_2CO_3.$$

Für die schwerlöslichen Salze $BaCO_3$ und $BaSO_4$ gelten nach S. 380 die Löslichkeitsprodukte

$$C_{Ba} \cdot C_{CO_3} = k_1$$
$$C_{Ba} \cdot C_{SO_4} = k_2,$$

wobei für die beiden Verbindungen mit Rücksicht auf die große Verdünnung in der Lösung eine weitgehende elektrolytische Dissoziation angenommen werden kann. Aus den Löslichkeitsprodukten ergibt sich die Beziehnung

$$\frac{C_{CO_3}}{C_{SO_4}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Auf S. 382 haben wir gesehen, daß das Löslichkeitsprodukt eines praktisch vollständig ionisierten binären[2]) Salzes gleich dem Quadrate der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser (in Molen pro L.) ist. Stellen wir diese Löslichkeiten duch L_{BaCO_3} und L_{BaSO_4} dar, so besagt die Gleichung mithin

$$\frac{C_{CO_3}}{C_{SO_4}} = \frac{L^2_{BaCO_3}}{L^2_{BaSO_4}},$$

d. h. das feste Baryumkarbonat (bezw. Baryumsulfat) wird durch K_2SO_4-Lösung (bezw. K_2CO_3-Lösung) zu einem solchen Betrage in Baryumsulfat (bezw. Baryumkarbonat) übergeführt, daß das Verhältnis von CO_3 und SO_4 in der Lösung einen konstanten Wert

[1]) Vergl. W. MEYERHOFFER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1905, **53**, 513.

[2]) D. h. aus zwei Ionen bestehend; bei mehrionigen Salzen ist die Beziehung weniger einfach, aber aus dem Massenwirkungsgesetz leicht ableitbar.

erhält, der aus den Löslichkeiten von $BaCO_3$ und $BaSO_4$ in Wasser leicht berechnet werden kann. Allerdings ist bei der Ableitung die Hydrolyse nicht berücksichtigt, die sich besonders beim Baryumkarbonat deutlich geltend macht. Die Hydrolyse, die auch bei den Silikaten ein recht wichtiger Faktor ist, macht natürlich die theoretische Ableitung des Gleichgewichtes weniger einfach, aber keineswegs unmöglich. Wohl wird es sich empfehlen, bei künftigen Untersuchungen über die Einwirkung von Lösungen auf Silikate unter Bildung anderer Silikate oder auf Karbonate unter Bildung anderer Karbonate usw. von möglichst einfachen Systemen auszugehen. Die Wichtigkeit solcher Untersuchungen nicht nur für die Zeolithe, sondern in viel höherem Maße für die gesamte Verwitterung, die Gesteinsmetamorphose und die metasomatische Erzlagerbildung liegt auf der Hand.

Qualitativ besagt die obige Gleichung, daß in

$$\underline{BaCO_3} + K_2SO_4 \rightleftarrows \underline{BaSO_4} + K_2CO_3$$

das Salzpaar mit dem schwerstlöslichen Bodenkörper beim Gleichgewicht überwiegt. So ist im genannten Beispiel das Verhältnis $C_{CO_3} : C_{SO_4}$ ca. 4,0, weil $BaSO_4$ erheblich weniger löslich ist als $BaCO_3$. Allgemein kann man somit sagen, daß beim Basenaustausch der Zeolithe vorwiegend die schwerlöslichen neugebildet werden, ein Ergebnis, das sich mut. mut. auf die gesamte Metamorphose ausdehnen läßt. Im übrigen wird sowohl $BaSO_4$ durch eine K_2CO_3-Lösung in $BaCO_3$ umgesetzt wie auch $BaCO_3$ durch K_2SO_4-Lösung in $BaSO_4$. Erneuert sich die K_2CO_3-Lösung fortwährend, so resultiert schließlich nur die löslichere Baryumverbindung, das Karbonat. Eine Darstellung dieser Gleichgewichtsverhältnisse (unter Vernachlässigung des Ba-Gehalts in den Lösungen)[1] gibt Fig. 224.

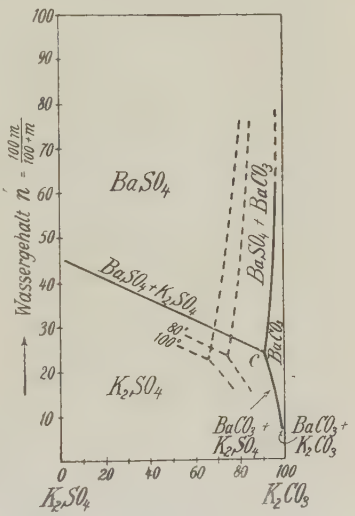


Fig. 224. Gleichgewichte in den Lösungen ($Ba_1^{\cdot\cdot}K_2^{\cdot\cdot}$)-($SO_4^{\prime\prime}$, $CO_3^{\prime\prime}$) (nach MEYERHOFFER).

Für 25°, 80° und 100° ist stets das stabile Salzpaar K_2SO_4 und $BaCO_3$: der Punkt C ist der Punkt inkongruenter Sättigung an K_2SO_4, $BaSO_4$ und $BaCO_3$ (m Wassergehalt der Lösungen m H_2O, a $CO_3^{\prime\prime}$, b $Ba^{\cdot\cdot}$, [100—a] $SO_4^{\prime\prime}$, [100—b] $K_2^{\cdot\cdot}$, b sehr klein).

Solange petrographische Experimentaluntersuchungen von diesem Gesichtspunkte aus noch fehlen, kann nur auf die hier kurz skizzierte theoretische Grundlage hingewiesen werden.

Die Fähigkeit zum Basenaustausch ist auch bei vielen wasserhaltigen Gesteinsgläsern und namentlich bei künstlichen Silikatgläsern vorhanden. Die letzteren, als „Permutite“ bezeichneten Körper (Schmelzen von Soda, Quarz und Feldspat oder Kaolin, die nachträglich durch Erhitzen mit Wasser hydratisiert werden) haben sich besonders zum Entkalken von Wasser als sehr wichtig erwiesen. Namentlich R. GANS[2] führte über diese technisch wichtigen Körper eingehende Untersuchungen aus.

[1] Nach W. MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Ch. **53**, 1905, 513—603; umgerechnet von E. JAENECKE, Gesätt. Salzlösgn. vom Standp. d. Phasenl., Halle a. S. 1908, 150.

[2] R. GANS, Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1905, **26**, 179; 1906, **27**, 63. Über die Bodenzeolithe insbesondere auch **35**, I, 1915, 219—253. Lehrreiche Demonstrationsversuche über den Basenaustausch bei R. BRAUNS, Sitz.-Ber. d. niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. zu Bonn, Naturw. Abt. 1913, Sitz. v. 2. Juni.

XI. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Tonerdesilikate bei Temperaturen von 100 bis 200°

Das Studium der Umbildung von Tonerdesilikaten unter dem Einfluß von Salzlösungen bei 100 bis 200° bildet das Zwischenglied zwischen den hydrothermalen Synthesen und den eigentlichen Verwitterungsvorgängen. Dieses Gebiet ist mit großer Ausdauer von J. LEMBERG bearbeitet worden, nach ihm besonders von seinem Schüler ST. J. THUGUTT. H. SCHNEIDERHÖHN[1]) hat eine zusammenfassende Darstellung ihrer Ergebnisse gegeben. Nachstehend sind die Schlußfolgerungen SCHNEIDERHÖHNS nahezu wörtlich wiedergegeben. Die Umbildungen fanden im allgemeinen durch einen stets erneuerten Überschuß der Lösung statt, so daß Gleichgewichte in dem S. 402 angedeuteten Sinne nicht zustande kamen.

Bei der Einwirkung von Salzlösungen auf kristallisierte Tonerdesilikate (Feldspäte, Leucit, Nephelin, Zeolithe, Hauyn, Sodalith, Cancrinit, Skapolith) und auf ihre glasig erstarrten Schmelzen, sowie auf künstlich dargestellte amorphe Tonerdesilikate und auf Kaolin[2]), Allophan und Tonerdegel bei 100 bis 200° wurden Tonerdesilikate vom Typus $R''O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$ erhalten. Hierbei war je nach der Zeitdauer des Versuchs, der Konzentration und der Temperatur der Lösung die Base der Lösung gegen die des Ausgangsstoffes mehr oder minder vollständig ausgetauscht worden, jedoch war stets in jedem Moment das molekulare Verhältnis der Summe der Basen zur Tonerde konstant, nämlich 1 : 1. Bei genügend langer Einwirkung spalteten Laugen und Karbonatlösungen soviel SiO_2 vom ursprünglichen Silikat ab, daß das Umwandlungsprodukt noch 2 Mol. SiO_2 enthielt. Dagegen wurde durch Alkalisilikatlösungen SiO_2 addiert. Die stabilste Verbindung unter diesen Verhältnissen scheint die mit 5 Mol. SiO_2 zu sein. — Der Wassergehalt der Umwandlungsprodukte erwies sich als abhängig von der Natur der Base der einwirkenden Lösung und von dem physikalischen Zustand des Ausgangskörpers. Jedoch wirkte dieser Einfluß je nach den Ausgangsstoffen in verschiedenem Sinne und in verschiedenem Maße.

Alle Umwandlungsprodukte der oben aufgeführten kristallisierten und geschmolzenen Minerale, die durch Einwirkung von Salzlösungen erhalten worden waren, besitzen in vorzüglichem Maße die Fähigkeit des Basenaustausches. Denn sie reagieren auf erneute und beliebig oft wiederholte Einwirkung von Salzlösungen stets so, daß sie ihre Basen in kurzer Zeit gegen eine äquivalente Menge der in Lösung befindlichen Base austauschen.

Während bei der erstmaligen Umwandlung von Tonerdesilikaten stets Unterschiede in der Art der Umwandlungsprodukte vorhanden waren — in bezug auf den Gehalt an SiO_2 und H_2O oder auf die Schnelligkeit des vollständigen Basenaustausches —, welche auf die spezifische Art des Ausgangskörpers zurückgeführt werden mußten, tritt bei den fortgesetzten Umwandlungen der primären zu den sekundären und tertiären

[1]) H. SCHNEIDERHÖHN, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1913, **65**, Monatsber. S. 349; die ausführliche Arbeit N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **40**, 1915, 163—228. Zusammenstellung der Literatur bes. S. 168.

[2]) Über den Kaolin und seinen Chemismus s. besonders H. STREMME, Fortschr. d. Min. **2**, 1912, bes. S. 100 ff.

Umwandlungsprodukten dieses Moment der Vorgeschichte der Körper immer mehr zurück. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist gleichmäßig sehr hoch, der SiO_2-Gehalt bleibt bei silikatfreien Lösungen konstant und der Wassergehalt steht fast nur in Beziehung zu dem basischen Teil des umwandelnden Salzes: Kalisalzlösungen geben durchweg wasserarme Produkte mit 0,25—0,50 Mol. H_2O, die anderen Salzlösungen liefern wasserreiche Produkte mit 2—5 Mol. H_2O. —

Wenn hochkonzentrierte alkalische Natronlösungen — Na_2CO_3, oder mit anderen Natronsalzen gesättigtes NaOH — auf Tonerdesilikate bei 100° oder 200° einwirken, so entstehen oft wasserarme Natriumaluminatsilikate, zu denen eine wechselnde Menge des einwirkenden Salzes addiert ist. Der allgemeine Typus dieser Silikate ist $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot y\,H_2O \cdot z\,Na_2R_s$. Hierbei ist $R_s = Cl_2$, SO_4, CO_3 oder das Radikal irgendeiner anderen anorganischen oder organischen Säure.

Die molekulare Summe des Wassers und des addierten Salzes steht fast stets in einfachen Äquivalentverhältnissen zu 1 Mol. Al_2O_3. Es ist nämlich $y + z = 0{,}75$ 1,00, 1,25, 1,33, 1,50, 1,66, 1,75, 2,00, 2,25, 2,50 oder 3,00.

Wie schon in der allgemeinen Formel ausgedrückt, beträgt stets der SiO_2-Gehalt der Produkte 2 Mol., d. h. da die meisten Ausgangsstoffe einen höheren SiO_2-Gehalt aufwiesen, wurde SiO_2 bis zu dem Betrag von 2 Mol. von den stark alkalischen Lösungen abgespalten.

Für die Entstehung dieser „sodalith"-artigen Verbindungen mit „Nebenvalenzen" sind zwei Bedingungen unerläßlich: stark alkalische Lösungen und erhebliche Konzentration des Salzes.

Entsprechende Kaliverbindungen wurden von J. Lemberg nur in einigen wenigen Fällen erhalten, von St. J. Thugutt nie direkt, sondern es bilden sich überall unter diesen Versuchsbedingungen einfache Kaliumaluminatsilikate.

Bei wiederholter Einwirkung von Salzlösungen auf die sodalith-artigen Tonerdesilikate werden die „Nebenvalenzen" rasch abgespalten, die Base in kürzester Zeit ausgetauscht und der Wassergehalt stellt sich nach den Regeln ein, wie sie für die übrigen sekundären und tertiären Umwandlungsprodukte abgeleitet wurden. —

Nach dem Vorhergehenden besteht ein wesentlicher Gegensatz zwischen den Umbildungsprodukten, die aus kristallisierten oder geschmolzenen Mineralen zum erstenmal erhalten worden waren, und den sekundären, tertiären usw., die aus der wiederholten Behandlung dieser Umwandlungsprodukte mit Salzlösungen hervorgingen. Dieser Gegensatz läßt sich kurz folgendermaßen kennzeichnen: Die primären Umbildungsprodukte haben solche individuellen Eigenschaften — ausgeprägt in ihrem Gehalt an SiO_2, H_2O und in der Schnelligkeit des Basenaustausches —, die sich zurückführen lassen auf die ursprünglichen Körper. Diese individuellen Eigenschaften besitzen die sekundären Umbildungsprodukte nicht mehr. Die Verschiedenheiten, die sie untereinander zeigen, sind reine Funktionen der einwirkenden Lösungen. Sehr bemerkenswert ist die Konvergenzerscheinung, die besteht zwischen diesen sekundären und solchen primären Umbildungsprodukten, die entstanden sind durch sehr lange Einwirkung sehr konzentrierter, besonders alkalischer Lösungen: beide werden einander immer ähnlicher.

Durch reines oder CO_2-haltiges Wasser findet eine hydrolytische Spaltung der Umbildungsprodukte statt. Das Verhältnis der Basen $R''O : Al_2O_3 = 1 : 1$ geht verloren, indem die Basen R''O vorwiegend fortgeführt werden und ein Tonerdekieselsäuregel übrigbleibt. —

Der physikalische Zustand der Umwandlungsprodukte ist bei den Versuchen von Lemberg und Thugutt nur mangelhaft berücksichtigt. Es scheint festzustehen, daß die Umwandlungsprodukte meist amorph waren. Die deutlich hervor-

tretenden einfachen stöchiometrischen Verhältnisse in diesen Stoffen machen jedoch die Bezeichnung „Kolloide im Gelzustand" oder gar „Adsorptionsverbindungen" im Sinne VAN BEMMELENs (vergl. Abschn. D, 3) wenig geeignet. Hier wäre eine Ergänzung der LEMBERGschen Untersuchungen nach neueren Gesichtspunkten besonders wünschenswert. Jedenfalls aber ist eine Analogie der Basenaustauschreaktionen mit den Abbauvorgängen im Sinne von F. RINNEs Untersuchungen nicht vorhanden. Der Basenaustausch im strengen Sinne ist stets als ein Umbau im amorphen Zustande zu kennzeichnen.

Steigt die Temperatur höher als etwa 200°, dann fangen die echten hydrothermalen Prozesse an, als deren erste Produkte kristallisierte Zeolithe auftreten, die ja in vieler Beziehung noch Ähnlichkeit haben mit den „Permutiten" im weiteren Sinne[1]) (leichter Basenaustausch, Wassergehalt wechselnd mit der Wasserdampftension der Umgebung). Die bei höheren Temperaturen erhaltenen Minerale werden den Permutiten immer unähnlicher, das Wasser der wasserhaltigen ist als Konstitutionswasser im Molekül enthalten, schließlich fehlt es ganz. Um diese Stoffe dann wieder zu permutitähnlichen Umwandlungsprodukten umzuformen, bedarf es energischer und lang dauernder Einwirkungen wie z. B. für die Umwandlung der Feldspäte.

Ohne Zweifel wird die statistische Arbeit SCHNEIDERHÖHNs für weitere synthetisch-petrographische Untersuchungen über die Mineralumbildung, -zersetzung und -verwitterung eine wichtige Grundlage bilden. Jedenfalls sind die bei niedrigen Bildungstemperaturen auftretenden amorphen Körper nach der übereinstimmenden Ansicht von R. GANS, F. RAMANN, G. WIEGNER und J. HISSINK[2]) mit den austauschenden Verwitterungsprodukten des Ackerbodens identisch. Daß diese „Bodenzeolithe" gemengte Gele mit Basenabsorption seien, hat H. STREMME angenommen. Nach R. GANS ist aber diese Ansicht unhaltbar.

Eine eingehende physikalisch-chemische Studie an den Permutiten und ihren Austauschreaktionen verdanken wir G. KORNFELD und V. ROTHMUND[3]). Es wird von diesen Autoren gezeigt, daß im Sinne des Massenwirkungsgesetzes der Basenaustausch in Äquivalenten erfolgt; durch eine empirisch abgeänderte Exponentialformel gelang es ihnen, nicht nur für gleichwertige, sondern auch für ungleichwertige sich austauschende Ionen den Vorgang quantitativ darzustellen.

Ist im Falle gleichwertiger Ionen x die ausgetauschte Menge des einen Kations, n die maximal austauschbare Menge, a und b die ursprünglich vorhandene Menge der beiden Salze in der Lösung, so könnte man nach R. GANS im einfachen Sinne des Massenwirkungsgesetzes das Gleichgewicht in dem Ausdruck $\frac{x}{n-x} = \frac{b+a}{a-x} = k$ zusammenfassen.

ROTHMUND und KORNFELD zeigen demgegenüber, daß allein die Formel $\frac{x}{n-x} = \left(\frac{b+x}{a-x}\right)^{\beta} = k$ die Versuche richtig wieder gibt ($\beta < 1$).

Im Falle ungleichwertiger sich austauschender Ionen ist auch noch der Verdünnungsgrad der Lösungen in die Gleichungen einzubeziehen.

---

[1]) D. h. Umwandlungsprodukte vom Typus $R''O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$.

[2]) Vergl. J. HISSINK, Chem. Weekbl. **15**, 1918, 517.

[3]) G. KORNFELD und V. ROTHMUND, Zeitschr. f. anorg. Ch. **103**, 1918, 129; **108**, 1919, 215; Zeitschr. f. Elektroch. **23**, 1917, 173.

E. RAMANN c. s.[1]) untersuchten den Basenaustausch in den Permutiten nach einer Tröpfelmethode und fanden im wesentlichen, daß der Basenaustausch in den Permutiten auf Ionenreaktionen beruhen muß, in denen sich die Ionen äquivalent vertauschen. G. SCHULZE[2]) hatte bereits durch Leitfähigkeitsmessungen an Permutit und Natrolith bewiesen, daß in diesen Substanzen Ionendiffusion stattfindet. Physikalische Adsorption wurde nicht beobachtet. Gemischte Salzlösungen greifen die Permutite an bezw. zersetzen sie, besonders solche Lösungen, die $Mg^{\cdot\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ enthalten. Diese letztere Feststellung ist besonders wichtig, wenn man berücksichtigt, daß demnach Salzgemische in Lösung verwitternd auf sonst unzersetzte Silikate zu wirken vermögen.

[1]) E. RAMANN und A. SPENGEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **95**, 1916, 115—128, **105**, 1919, 81—93; E. RAMANN und H. JUNK, do. **114**, 1920, 90—104.

[2]) G. SCHULZE, Zeitschr. f. phys. Ch. **89**, 1914, 168.

Abschnitt D

Die Mineralbildung durch Verwitterung

Grundzüge der Kolloidmineralogie

1. Die verschiedenen Arten der Verwitterung

Schon bei der Abkühlung des verfestigten Magmas kommt durch die ungleichmäßige Temperatur in verschiedenen Teilen des Gesteinskörpers und durch die ungleiche Kontraktion der einzelnen Minerale eine weitgehende Zerklüftung und Absonderung der Gesteine zustande[1]). Ebenfalls macht die Volumänderung des Quarzes bei der Umwandlung bei 575° sich nach den Versuchen von DAY, SOSMAN und HOSTETTER (S. 167) bei der Abkühlung quarzhaltiger Gesteine deutlich bemerkbar. Diese Anfänge des Gesteinszerfalls durch ungleiche Kontraktion werden durch Temperaturänderungen während Sommer und Winter oder Tag und Nacht („Insolation") weitergeführt. Zusammen mit den Wirkungen des fließenden Wassers, der Brandung, der Gletscher, des Windes bezeichnet man die Gesteinsverwitterung unter dem Einfluß mechanisch-thermischer Vorgänge als physikalische Verwitterung. Ihre Behandlung liegt außerhalb des Rahmens dieses Buches, ebenso die „Verwitterung" durch mechanische Wirkung von Organismen (Pflanzen, Tiere, Menschen).

Eine in gemäßigten und kalten Zonen sehr wirksame Art der Verwitterung ist die sprengende Wirkung des gefrierenden Wassers, wenn dieses eingeschlossen ist in Spalten und Hohlräumen des Gesteins[2]). Die Bildung des gewöhnlichen Eises bedingt eine Vergrößerung des ursprünglichen Wasservolums um ca. $^1/_{11}$. Die Größe der sprengenden Kraft des gefrierenden Wassers hat ihr Maximum bei $-22°$ (ca. 2050 Atm.) (s. S. 65). Sobald diese Grenze erreicht ist, bildet sich durch weitere Abfuhr von Wärme gleichzeitig Eis I und Eis III, dessen spez. Volum kleiner als das des Wassers ist. Der Druck bleibt dabei unverändert und das Gewichtsverhältnis der Mengen Eis I und Eis III

[1]) Über thermische Ausdehnung der Mineralien und Gesteine s. K. SCHULZ, Fortschr. d. Min. **4**, 1914, **5**, 1916, **6**, 1920.

[2]) Über neuere Erfahrungen in dieser Beziehung s. A. HAMBERG, Geol. Foren. Förhdl. **37**, 1915, 583—619.

läßt sich aus den spezifischen Volumen der drei Phasen leicht berechnen [1]). Sobald bei der Reaktion Wasser —→ Eis I + Eis III die flüssige Phase verbraucht ist, verläßt der darstellende Punkt des Systems den Tripelpunkt B im Diagramm Fig. 22 S. 66 und bewegt sich auf der Feldergrenze BC unter sehr geringer Drucksteigerung nach tieferen Temperaturen.

Neben den genannten Faktoren der Verwitterung ist besonders die chemische Einwirkung der Atmosphärilien, namentlich Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure, bei der Zerstörung der Gesteine tätig. Das Wasser wirkt im allgemeinen durch Hydrolyse, Sauerstoff durch Oxydation und Kohlendioxyd durch Auflösung bereits hydrolysierter Substanzen. Durch diese chemische Wirkung passen sich die Erstarrungsprodukte einer Silikatschmelze den neuen Umständen einer viel tieferen Temperatur und der Berührung mit den Bestandteilen der Atmosphäre an.

Natürlich findet bei den Sedimenten und kristallinen Schiefern ebenso wie bei den Eruptivgesteinen Verwitterung statt. Die Vorgänge sind in den drei Fällen prinzipiell dieselben. Daß das Kapitel über Verwitterung an dieser Stelle eingeschaltet wurde, findet seinen Grund darin, daß so der große Kreislauf in der Lithosphäre: magmatische Erstarrung — Verwitterung — Sedimentbildung — Metamorphose zu kristallinen Gesteinen am besten zur Geltung kommt (Metamorpher Cyklus nach VAN HISE).

Bei der Erforschung der chemischen Verwitterung muß somit festgestellt werden, welche Gleichgewichte sich ausbilden, wenn die Mineralien der Eruptivgesteine bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit anorganischen Agentien wie Wasser und wässerigen Lösungen, Kohlensäure, Sauerstoff in Berührung kommen. Daneben spielt aber auch die Verwitterung unter dem Einfluß von organischen Stoffen, die der Vegetation entstammen (Humusstoffe und dergl.), eine wesentliche Rolle. Während schon die anorganisch-chemische Verwitterung viel eingehender von Vertretern der landwirtschaftlichen Bodenkunde als von den eigentlichen Petrographen erforscht wurde, hat man das Studium der Gesteinsverwitterung durch organische Agentien fast ausschließlich den Pedologen überlassen. Der allgemeine Gesichtspunkt des kolloiden Zustandes der Materie und seine Anwendungen auf die Gesteinsverwitterung hat jedoch neuerdings das Interesse von Vertretern der verschiedensten Zweige der Naturwissenschaft auf dieses Gebiet gelenkt [2]).

---

[1]) Nach P. W. BRIDGMAN (Zeitschr. f. anorg. Ch. 1912, **77**, 384, 435) sind die spezifischen Volumen im Tripelpunkt Wasser — Eis I — Eis III bei —22° und 2050 Atm.:

Wasser 0,9210 ccm pro g
Eis I 1,0562 „ „ „
Eis III 0,8744 „ „ „.

Wenn 1 g Wasser ohne Volumänderung zu x g Eis I und (1 — x) g Eis III gefrieren soll, so muß die Gleichung gelten:

$$-0{,}9210 + x \cdot 1{,}0562 + (1 - x) \cdot 0{,}8744 = 0 \text{ oder } x = 0{,}2563.$$

Es bildet sich somit ca. 26% Eis I und 74% Eis III.

Nach W. DENECKE (Zeitschr. f. anorg. Ch. **108**, 1919, 1—43) kristallisieren aus Kryohydraten der Lösungen von NaCl, KCl, NH_4Cl, $MgBr_2$ und Rohrzucker in Wasser die Eisarten I und III', gelegentlich auch Eis II. Die Lage des Umwandlungspunktes I $\rightleftarrows$ III' ändert sich nicht durch die Anwesenheit des Salzes, es kristallisieren die Eisarten also rein aus. (III' ist eine instabilere Form des Eises als Eis III.)

[2]) Über den klimatischen Einfluß auf die Bodenbildung s. besonders R. LANG in seiner Systematik der Bodentypen, Geol. Rundsch. **6**, 1915, 242—263.

2. Die chemische Verwitterung

Bei der Einwirkung des Wassers auf die gesteinsbildenden Minerale, insbesondere Silikate, geht nur selten die ganze Verbindung in Lösung (vergl. S. 388), meist findet eine Zersetzung statt, wobei ein Teil der Verbindung gelöst wird und ein neuer Stoff in kristallinem oder amorphem Zustande zurückbleibt. Vermöge seines (geringen) Gehaltes an $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen verhält sich das Wasser als Säure oder Base, je nachdem die angegriffene Verbindung aus einer schwachen Säure und starken Base oder umgekehrt aufgebaut ist. Dieser Vorgang wird als Hydrolyse in engerem Sinne bezeichnet. Bei den Silikaten kommen besonders die sauren Eigenschaften des Wassers zur Geltung, weil die Kieselsäure — und die hypothetische „Alumokieselsäure" — zu den schwachen Säuren gehört, deren Wasserstoffionen-Konzentration mit der des Wassers vergleichbar ist. Allerdings ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, die Konzentrationen der Wasserstoffionen dieser Säuren in wässeriger Lösung und damit ihre Stärke genau zahlenmäßig festzustellen (vergl. S. 330f.). Durch die geringe Löslichkeit[1]) und Beständigkeit der Kieselsäure und die Neigung zum kolloiden Zustande versagen hier die üblichen physikalisch-chemischen Methoden zur Feststellung der Stärke von Säuren. Infolgedessen ziehen P. Niggli und J. Johnston[2]) die gewöhnliche Annahme der sehr geringen Stärke der Kieselsäure in Zweifel, ohne jedoch einstweilen den quantitativen Beweis dafür angeben zu können. Es liegt hier eine Frage vor, deren Lösung für die strenge Behandlung der chemischen Verwitterung auf Grund der Gleichgewichtslehre von grundlegender Bedeutung wäre.

Auch die Kenntnis der Stärke der Kohlensäure ist für die Verwitterungslehre sehr wichtig. In einer wässerigen CO_2-Lösung sind im wesentlichen zwei Gleichgewichte zu unterscheiden und zwar

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \text{ und}$$
$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'.$$

Die wahre Stärke wird durch den Dissoziationsquotienten

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = k_w$$ [3])

bedingt, während die scheinbare Stärke durch den Quotient

$$\frac{[H^{\cdot}] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3 + CO_2]} = K_s$$

definiert ist. Durch Leitfähigkeitsmessungen kann man nur K_s ermitteln.

O. Haehnel[4]) gibt die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte für das Leitvermögen λ in Einheiten cm^{-1} Ohm^{-1}. Nach diesen Zahlen wäre allerdings die Kohlensäure eine sehr schwache Säure zu nennen.

---

[1]) Siehe dazu V. Lenher und H. B. Merrill, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1917, 2630—2638.

[2]) P. Niggli und J. Johnston, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1914, Beil.-Bd. **37**, 529.

[3]) Die Klammern [ ] bedeuten molare Konzentration.

[4]) O. Haehnel, Zentr.-Bl. f. Min. **1920**, 29f.

P	C_0	$10^4\lambda_0$	C_{15}	$10^4\lambda_{15}$
1	0,35	0,140	0,20	0,406
5	1,71	0,667	0,90	0,789
10	3,12	0,919	1,65	1,088
15	4,28	1,063	2,33	1,339
20	5,21	1,186	2,99	1,515
25	5,98	1,250	3,47	1,678
30	6,61	1,282	3,99	1,764
35	7,21	1,318	4,42	1,831
40	—	—	4,79	1,911
50	—	—	5,31	1,971

Mittels sinnreicher Neutralisationsversuche gelang es nun A. THIEL u. R. STROHECKER[1]), die ungespaltene Kohlensäure H_2CO_3 vom unveränderten Anhydrid CO_2 exakt analytisch zu trennen. Dabei stellte sich heraus, daß bei 4° nur 0,67% der Gesamtkonzentration wirkliche Kohlensäure ist, während über 99% sich als freies Anhydrid in der Lösung befindet[2]). Die Kohlensäure H_2CO_3 ist bei der angewandten Verdünnung (0,00812 millinormal) zu 91% in Ionen $H^{\cdot}$ und HCO_3' gespalten; sie ist daher als Säure ziemlich stark, etwa doppelt so stark wie die Ameisensäure.

Als Dissoziationskonstante k_w ist nach THIEL-STROHECKER bei 4° $4{,}4 \cdot 10^{-4}$, nach einer Berechnung von L. PUSCH[3]) sogar $7{,}42 \cdot 10^{-4}$; dies sind also Werte von einer 1000mal größeren Ordnung als die früher von WALKER-CORMACK[4]) und MICHAELIS-RONA[5]).

Schon S. 388 wurde erwähnt, daß CO_2-haltiges Wasser Calciumkarbonat und andere Karbonate viel reichlicher auflöst als reines Wasser. Man führt diesen Unterschied auf die Bildung von leichtlöslichen Bikarbonaten, z. B. $Ca(HCO_3)_2$, zurück. In einer derartigen Lösung ist ein Gleichgewicht

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

anzunehmen, wobei sowohl $CaCO_3$ wie das Bikarbonat teilweise ionisiert sind[6]). Der CO_2-Gehalt einer an $CaCO_3$ gesättigten Lösung (oder ihr CO_2-Druck) ist somit von ihrem Kalkgehalt abhängig[7]). Weil eine solche

[1]) A. THIEL und R. STROHECKER, Ber. d. D. chem. Ges. 1914, **47**, 945; Dissert. Marburg 1916.

[2]) Daher sind auch die von J. JOHNSTON, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **37**, 1915, 2001, angegebenen Daten zu revidieren, weil der genannte Autor die Annahme zugrunde gelegt hatte, daß CO_2 in wässeriger Lösung zu mehr als der Hälfte zu H_2CO_3 gebunden sei.

[3]) L. PUSCH, Zeitschr. f. Elektroch. **22**, 1916, 206, 293.

[4]) WALKER-CORMACK, Journ. Chem. Soc. London **77**, 1900, 13.

[5]) MICHAELIS-RONA, Biochem. Zeitschr. **67**, 1914, 182.

[6]) Vergl. A. CAVAZZI, Gazz. chim. ital. **46**, II, 1916, 122—135.

[7]) Über die Abhängigkeit der Löslichkeit von $CaCO_3$ vom Partialdruck von CO_2 s. spezieller J. JOHNSTON, N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 102. J. JOHNSTON und E. D. WILLIAMSON, Journ. of Geol. **24**, 1916, 729—750; Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 975. Dort weitere Literatur, s. bes. a. J. STIEGLITZ, Publ. Carneg. Instit. Wash. **107**, 1909, 235—264; s. ferner C. A. SEYLER und O. V. LLOYD, Journ. Chem. Soc. London **111**, 1917, 994—1001; A. CAVAZZI, Gazz. chim. ital. **47**, II, 1917, 49—63; R. WELLS, Journ. Acad. Wash. Sc. **5**, 1915, 617—622.

Lösung mit $CaCO_3$ im Gleichgewichte steht, kann sie trotz des Vorhandenseins der freien Kohlensäure Kalkstein nicht angreifen. Erst ein Überschuß von CO_2 wirkt „aggressiv". Hieraus erklärt es sich, daß ein weiches (kalkarmes), kohlensäurehaltiges Wasser viel energischer auf Karbonatgesteine einwirkt als ein hartes Wasser von demselben Gehalt an freier Kohlensäure. Der agressive Teil der freien Kohlensäure in einer Lösung in seiner Abhängigkeit vom Kalkgehalt ist wiederholt bestimmt worden[1]). —

Die Beeinflussung der Löslichkeit von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ durch Lösungsgenossen untersuchte F. GOTHE[2]).

CUSHMAN, HUBBARD[3]) und viele andere Forscher führten eingehende quantitative Bestimmungen über die Einwirkung von Wasser und von Säuren auf Minerale, insbesondere Feldspat, aus. Es zeigte sich hierbei deutlich, daß die einfache hydrolytische Spaltung bei der Verwitterung der Silikate wichtiger ist als die Einwirkung der Säuren[4]). Allerdings muß auch hier wie bei der Besprechung der magmatischen Kristallisation und der hydrothermalen Synthese bemerkt werden, daß man nur durch das systematische Studium von zunächst einfachen und dann immer komplizierteren Systemen eine zuverlässige Grundlage für die Deutung der Verwitterungsvorgänge wird gewinnen können. Die verwickelte Beschaffenheit der meisten gesteinsbildenden Silikate verleitet dazu, daß man das Problem gewissermaßen in der Mitte und nicht beim Anfang angreift. Deshalb ist es auch noch nicht möglich, allgemeine physikalisch-chemische Gesetze für die verschiedenen Arten der Verwitterung wie Kaolinisierung, Lateritisierung, Serizitisierung, Saussuritisierung, Bleichung des dunklen Glimmers usw. aufzustellen. Zudem ist die Beobachtung von E. RAMANN und H. JUNK[5]) von Bedeutung, daß Hydroalumosilikate durch gemischte Salzlösungen ganz besonders zersetzt werden können, auch wo eine Einwirkung von Kohlensäure und Wasser allein nicht für die Erklärung der Zersetzung herangezogen werden kann. Für die Vorgänge solcher Art im Erdboden sind besonders die $M^{\cdot\cdot}$-haltigen Lösungen von Belang[6]) Am meisten ist noch die Kaolinisierung, besonders durch die Forschungen von STREMME[7])

[1]) Vergl. J. TILLMANS und O. HEUBLEIN, Zeitschr. f. d. gesamte Städtehygiene 1912, Nr. 34.

[2]) F. GOTHE, Chem.-Ztg. **39**, 1915, 305—307; 326 f.

[3]) A. D. CUSHMAN, U. S. Dep. of Agr., Bur. of Chem., Bull. 92 (1905). A. D. CUSHMAN, und P. HUBBARD, Dep. of Agr., Off. of Public Roads, Bull. 28 (1908).

[4]) S. besonders die ausführlichen Schriften E. RAMANN, Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 233 bis 242; 266—272.

[5]) E. RAMANN und H. JUNK, Zeitschr. f. anorg. Ch. **114**, 1920, 90—104.

[6]) R. RAMANN, Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 269.

[7]) Ausführliche Übersicht von H. STREMME in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie 1914, Bd. II, Heft 6; ferner Fortschr. d. Min. **2**, 1912, S. 107 ff., bes. S. 117—121,

und seinen Schülern, exakt chemisch untersucht worden. Aber auch hier hat man noch nicht sicher erkannt, ob der Kaolinisierungsprozeß im wesentlichen auf Pneumatolyse (der Granit in der Nähe von Zinnsteingängen ist oft intensiv kaolinisiert, z. B. auf Billiton, Kohlensäurequellen haben nachweislich vielerorts Kaolinbildung hervorgerufen) oder auf der Wirkung von Humussäuren[1]) (Moore und Braunkohlenlager) oder schließlich auf reiner atmosphärischer Verwitterung beruht, mit anderen Worten, ob der Vorgang mehr von unten nach oben oder von oben nach unten stattfindet. Für alle drei Annahmen sind zahlreiche Belege angeführt; allerdings darf man nicht vergessen, daß der Begriff „Kaolin" oft recht verschieden gefaßt wird[2]). — Die Bleichung des dunklen Glimmers (Baueritisierung nach F. Rinne) ist ein Beispiel für kristallographisch-chemischen Abbau (vgl. S. 398 u. 400). Die oft auch zur Verwitterung gerechneten Prozesse der Serpentinisierung[3]), Chloritisierung, Propylitisierung (bezw. Grünsteinbildung) sind wohl eher eine pneumatolytisch-hydrothermale Umbildung unter Mitwirkung von Druck, Temperaturerhöhung und unter Umständen auch chemisch wirkenden Lösungen als eine eigentliche Verwitterung[4]).

Unsere Kenntnisse über die Verwitterung sind somit physikalisch-chemisch betrachtet noch im chaotischen Zustande. Ein Gesichtspunkt hat sich jedoch völlig bewährt: die Auffassung der Verwitterungsprodukte als Kolloide. Hierdurch ist die Möglichkeit gewonnen, die kolloidchemischen Gesetzmäßigkeiten, die mit leichter und schneller reagierendem Material gewonnen wurden, auf petrographische Probleme zu übertragen. Im Nachfolgenden ist ein kurzer Überblick der kolloidchemischen Beziehungen gegeben, soweit sie von unmittelbarem mineralogischem und petrologischem Interesse sind.

3. Der kolloidale Zustand der Mineralien[5])

Allgemein werden solche Systeme, in denen sich von Punkt zu Punkt im Raume die physikalischen und chemischen Eigenschaften periodisch ändern,

---

wo die Zersetzungswirkung von Thermalwässern und Laugen der Moorböden besprochen werden; ferner Die Naturwiss. **5**, 1917, 213—263. Vergl. auch G. Linck, Geol. Rundschau 1913, **4**, 289—311. Über Bodentypen s. R. Lang, Geol. Rundsch. **6**, 1915, 242—263.

[1]) Über die Rohhumusverwitterung des Feldspats in Podsolböden s. O. Tamm, Bull. Geol. Instit. Upsala **3**, 1915, 183—204.

[2]) Besonders beachtenswert ist die Untersuchung von P. A. van der Meulen, Amer. Journ. of Sc. [4], **43**, 1917, 140—144, in der die Tone als Mischungen von Kaolinit und Hydrargillit bezeichnet wurden.

[3]) Siehe dazu S. 394, Anm. 1, insbesondere die dort zitierte ausführliche Monographie von Benison.

[4]) S. M. Lazarevic, Zeitschr. f. prakt. Geol. **21**, 1913, 345—361.

[5]) Für ein eingehenderes Studium der Kolloidchemie, das für die moderne Behandlung der Verwitterungslehre unerläßlich ist, möge besonders auf die Werke von

als disperse Systeme oder kurz Dispersoide bezeichnet. Nach dieser Begriffsbestimmung sind also grobe Zerteilungen, die sogenannten kolloiden Lösungen und die molekularen Lösungen als heterogene Systeme der genannten Art, also als Dispersoide gekennzeichnet. Sie unterscheiden sich nur durch den Grad der periodischen Änderungen in ihnen, durch den „Dispersitätsgrad" (Wo. Ostwald). Je feiner das Gefüge des Dispersoides ist, je kleiner also die Teilchen der dispersoiden Phase sind, welche an ihrer Oberfläche die periodischen Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingen, um so mehr nimmt der Dispersitätsgrad zu. Für die ungefähre Teilchengröße der dispersen Systeme gibt Wo. Ostwald das nachstehende Schema:

Dispersoide

eigentliche oder grobe Dispersionen (Suspensionen, Emulsionen usw.). Größe der Perioden mehr als 0,1 μ.	kolloide Systeme (Suspensoide, Emulsoide usw.). Größe der Perioden zwischen 0,1 μ und 1 $\mu\mu$ [1]).	Molekular- und Supermolekulardispersoide. Größe der Perioden ca. 1 $\mu\mu$ und weniger.

Zunehmender Dispersitätsgrad.

Die meisten dispersen Systeme bestehen aus zwei oder mehr Komponenten und lassen ein hochdisperses Medium, das Dispersionsmittel (z. B. Wasser, Alkohol) und darin verteilte Partikeln von geringerem Dispersitätsgrade unterscheiden (die eigentliche disperse Phase). Betrachtet man die Aggregatzustände der dispersen Teilchen letzterer Art, sowie des Dispersionsmittels, so erkennt man folgende acht Kombinationsmöglichkeiten, welche auch in der Mineralwelt z. T. häufig vorkommen:

1. Feste disperse Phase in festem Dispersionsmittel; z. B. gewisse Entmischungsdispersoide, allochromatische feindisperse Farbpigmente usw.

R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Auflage, Leipzig, 1921; Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden und Leipzig 1912; H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909; L. Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie, Dresden und Leipzig 1913 verwiesen werden. Das letztere Buch befaßt sich in klarer und präziser Weise mehr mit der physikalischen Seite der kolloidchemischen Probleme. Als Einführung sei auch das Werkchen von Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 5. Auflage, Leipzig 1921 genannt. Eine zusammenfassende Anwendung der Kolloidchemie auf die Bodenkunde findet sich bei E. Rammann, Bodenkunde, Berlin 1911 und bei P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide, Dresden und Leipzig 1915. Spezielleres auf diesem Gebiete auch bei Sven Oden, Die Humussäuren, Dresden und Leipzig 1919; s. a. H. Stremme und B. Aarnion, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1911, 329; s. a. E. Blanck, Geol. Rundsch. 6, 1915, 405—414.

[1]) Unter 1 $\mu\mu$ versteht man 1 Millimikron = 1 millionstel Millimeter.

2. Flüssige disperse Phase in festem Dispersionsmittel; z. B. kleinste Flüssigkeitseinschlüsse in magmatischen Mineralien.

3. Gasförmige disperse Phase in festem Dispersionsmittel; z. B. Gaseinschlüsse in denselben.

4. Feste disperse Phase in flüssigem Dispersionsmittel (Suspensoide); z. B. natürliche kolloidale Minerallösungen.

5. Flüssige disperse Phase in flüssigem Dispersionsmittel (Emulsoide); z. B. entmischte hochdisperse natürliche Schmelzen; BARUSsche Wassergläser (S. 314), Rohsteine der Hütten, Sulfid-Silikatgläser (S. 305), Obsidiane.

6. Gasförmige disperse Phase in flüssigem Dispersionsmittel (Schäume); z. B. Bimssteingläser.

7. Feste disperse Phase in gasförmigem Dispersionsmittel (Rauch); z. B. gasförmige Dispersoide in Vulkanexhalationen, Glutwolken (nuées ardentes der Mtgne. Pelée).

8. Flüssige disperse Phase in gasförmigem Dispersionsmittel (Nebel); z. B. ebenfalls vulkanische Exhalationen.

Die Kolloide des Mineralreiches treten vornehmlich in den Dispersoiden der vierten Klasse auf, in zwei Formen, nämlich als flüssige Sole und als mehr oder weniger verfestigte Gele. Die letzteren sind als eigentliche Mineralien am wichtigsten, die Sole spielen dagegen beim Transport von Mineralstoffen, insbesondere den Zersetzungs- und Verwitterungsprodukten eine wichtige Rolle. Unter Solen versteht man dabei speziell Flüssigkeiten mit in molekularem Sinne verhältnismäßig großen, wenn auch nicht unmittelbar sichtbaren dispersen Teilchen. Die Sole gehen daher kontinuierlich einerseits in die groben Suspensionen (aufgeschwemmte feste Teilchen geringen Dispersitätsgrades und großer Periode in einer hochdispersen flüssigen Phase), andererseits in die echten Lösungen mit einfachen molekularen Teilchen und Ionen geringster Periode (also meist Elektrolytlösungen) über.

Unter Gelen verstehen wir in der Regel höher viskose, oft gallertartige Aggregate, welche durch Zusammentreten der Teilchen disperser Phasen in Solen zu gröberen Gebilden (durch Koagulation usw.) entstehen.

Für die mineralogisch wichtigen kolloidalen Lösungen kommen wohl nur diejenigen mit Wasser bezw. wässerigen Elektrolytlösungen als Dispersionsmittel, die sogenannten Hydrosole bezw. die aus ihnen entstehenden Hydrogele in Betracht.

Die Sole sind allgemein dadurch gekennzeichnet, daß sie zwar in gleichmäßiger diffuser Bedeutung klar, in einem durchfallenden quer zum Beobachter verlaufenden intensiven Lichtstrahl dagegen trübe erscheinen (TYNDALL-Phänomen). Diese Trübung rührt von der Beugung des Lichtes an den einzelnen kolloidalen Teilchen her, deren Größen-

ordnung geringer ist als diejenige der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Elektrolytlösungen zeigen demgegenüber das TYNDALL-Phänomen im allgemeinen nicht, sie sind „optisch leer"; die Teilchen ihrer dispersen Phase sind so fein, daß sie auf die Lichtwellen überhaupt nicht mehr beugend einzuwirken vermögen.

Mit einem quer zum durchfallenden Lichtstrahl aufgestellten Mikroskop erscheinen die Teilchen kolloidaler Lösungen als helle Beugungsscheibchen im sonst dunklen Gesichtsfeld[1]), welche die charakteristische BROWNsche Wimmelbewegung ausführen. Man hat diese Art der mikroskopischen Beobachtung als Ultramikroskopie, die Methoden, die gestatten, nur Beugungsbilder auf einem dunklen Untergrunde zu beobachten, als Dunkelfeldbeleuchtung bezeichnet. Die verschiedenen Vorrichtungen für Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung finden sich z. B. in dem obengenannten Werke von CASSUTO übersichtlich zusammengestellt.

Die Erscheinung des TYNDALL-Phänomens beobachtete man übrigens nicht nur in kolloiden Dispersoiden der vierten Klasse unserer Einteilung, sondern auch in den übrigen, also z. B. in Rauch (Kl. 7), Nebel (Kl. 8), besonders deutlich auch in Dispersoiden der Kl. 1. Auch die Färbung von makro- und mikroskopisch klaren Gläsern (z. B. des goldhaltigen Rubinglases) erklärt sich durch das Vorhandensein kolloidaler disperser Metalle in diesen unterkühlten Flüssigkeiten (also zur Kl. 4 gehörig). Bemerkenswert ist in solchen Fällen die außerordentliche Färbungsintensität[2]) der doch an sich sehr stark verdünnten kolloidalen Lösungen dieser Art. So konnte auch in gewissen Kristallen, z. B. in blauem Steinsalz ultramikroskopisch das Vorhandensein kolloidaler Teilchen als Ursache der Färbung nachgewiesen werden. Die experimentelle Nachahmung dieser allochromatischen Färbungen durch Zerstäubung von Natriummetall in Steinsalz ist H. SIEDENTOPF[3]) gelungen. Die blaue Farbe des Ultramarins und der Mineralien der Sodalithgruppe ist zweifellos auf kolloidalen Schwefel zurückzuführen[4]). Die ultramikroskopische Untersuchung der sogenannten Metallnebel, d. h. disperser Systeme mit Metallen als disperser Phase und ihren kristallisierten Halogeniden als Dispersionsmittel, sowie von Entmischungsdispersoiden, welche typisch z. B. im System KCl—NaCl (vgl. S. 118) auftreten,

[1]) Die direkte mikroskopische Sichtbarkeit von Teilchen hört bei einem Durchmesser von ca. 0,1 μ auf; dieses Minimum ist um so kleiner, je kurzwelliger die benutzte Lichtart ist; blaues Licht ist somit günstiger als gelbes oder gar rotes.

[2]) Über Beziehnungen zwischen Farbe und Dispersitätsgrad s. a. F. KIRCHHOF, Koll.-Zeitschr. **22**, 1918, 98—102; C. DOELTER, Koll.-Zeitschr. **26**, 1920, 23—27.

[3]) H. SIEDENTOPF, Phys. Zeitschr. **6**, 1905, 855; Verhdl. d. D. Phys. Gesellsch. **9**, 1907, 621.

[4]) C. DOELTER, Sitzgs.-Ber. Wien. Akad. d. Wiss. I, math.-natw. Kl. **124**, 1915, 37.

hat W. EITEL durchgeführt[1]). Es sei an dieser Stelle auch auf die festen Kolloide der Metallegierungen aufmerksam gemacht[2]). Im allgemeinen kann man freilich feststellen, daß die ultramikroskopische Untersuchung z. B. der allochromatisch gefärbten Mineralien noch nicht systematisch unternommen worden ist, daß diese aber wichtige Ergebnisse zeitigen dürfte, zumal die Beeinflussung dieser Färbungen durch Temperaturänderungen und Bestrahlung mit Radiumpräparaten auf weitgehende Änderungen des Dispersitätsgrades der die Färbungen verursachenden Substanzen schließen läßt[3]).

Die Ultramikronen der opaleszierenden Quarze studierte E. KALKOWSY[4]).

Die verhältnismäßig bedeutende Größe der dispersen Teilchen in den Solen äußert sich durch eine sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit und einen sehr kleinen, wenn auch in manchen Fällen noch meßbaren osmotischen Druck. Passende Membranen, z. B. aus Pergamentpapier, lassen nur das Dispersionsmittel mit den darin gelösten Elektrolyten durch, während ihre Porenweite für den Durchgang der kolloiden Teilchen nicht mehr ausreicht. In dieser Weise gelingt es, Teilchen von verschiedenem Dispersitätsgrade zu trennen (der Vorgang wird nach GRAHAM 1861 als Dialyse bezeichnet). Eine viel feinere und auch zur quantitativen Bestimmung des Dispersitätsgrades geeignete „Ultrafiltration" wird durch die Benutzung verschiedener Gallerten, z. B. Kieselsäure- oder Gelatinegallerten, erreicht[5]).

Kolloidal gelöste Stoffe wie auch suspendierte feine Teilchen besitzen eine elektrische Ladung gegenüber dem Dispersionsmittel, die sowohl positiv wie negativ sein kann, im Sinne der Regel von COEHN[6]). Positiv geladen ist z. B. Eisenhydroxydsol[7]), negativ Arsentrisulfid. Der Sinn der Ladung läßt sich feststellen durch die Wanderung der Teilchen, wenn ein elektrischer Strom durch das Sol geleitet wird: bei positiven Solen wandern die Teilchen mit dem Strome, bei negativen in

[1]) R. LORENZ und W. EITEL, Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1915, 46—55; Zentr.-Bl. f. Min. **1919**, 173. Über ein besonderes Ultramikroskop für die kristallisierten Mineralien s. W. EITEL, ebendort, **1919**, 74.

[2]) C. BENEDICKS, Koll.-Zeitschr. **7**, 1910, 290; W. GUERTLER, Zeitschr. f. Metallk. **11**, 1919, 61.

[3]) Vgl. C. DOELTER, Das Radium und die Farben, Dresden 1910; die Farben der Mineralien, Braunschweig 1915; F. KIRCHHOF, Koll.-Zeitschr. **22**, 1918, 98—102 usw.

[4]) E. KALKOWSKY, Zeitschr. f Krist. **55**, 1915, 23.

[5]) H. BECHHOLD, Zeitschr. f. phys. Ch. **60**, 1907, 257; **64**, 1908, 328. G. MALFITANO, Compt. rend. **139**, 1904, 1221; s. a. eine einfache Vorrichtung bei WO. OSTWALD, Koll.-Zeitschr. **22**, 1918, 72, 143.

[6]) E. COEHN, WIED. Ann. d. Phys. **64**, 1898, 217; [4] **30**, 1909, s. a. H. R. KRUYT, Chem. Weekbl. **1917**, 766.

[7]) Anstatt Eisenhydroxydsol (bezw. -gel) kann man ebensogut auch Eisenoxydhydrosol oder einfach Eisenoxydsol (-gel) sagen.

entgegengesetzter Richtung (Elektrophorese). So bewegt sich eine wässerige Tonsuspension zur Anode, also gegen den Strom. Die Tonteilchen sind also negativ geladen. Sole der Metallhydroxyde sind im allgemeinen positiv, diejenigen der Metallsulfide negativ, wie nachstehende Tabelle (nach ZSIGMONDY) zeigt:

Ladung der Teilchen: positiv		negativ	
kolloidales	Eisenoxyd	kolloidales	Gold, Silber, Platin
„	Cadmiumoxyd	„	Schwefel
„	Aluminiumoxyd	„	Arsensulfid
„	Chromoxyd	„	Antimonsulfid
„	Titandioxyd	„	Kupfersulfid
„	Zirkonoxyd	„	Bleisulfid
„	Cerioxyd	„	Cadmiumsulfid
		„	Kieselsäure und Zinnsäure

Besonders wichtig ist der Unterschied der positiven und negativen Sole bei der Ausflockung oder Koagulation, d. h. dem Übergang von Solen zu Gelen, den wir weiter unten besprechen. Entgegengesetzt geladene Kolloide fällen sich gegenseitig aus durch Zusammenlagerung und Neutralisation ihrer Teilchen, wobei also gemengte Koagulationsprodukte sich ergeben müssen (z. B. kolloidale Tone mit kolloider Kieselsäure und kolloidem Aluminiumhydroxyd). Praktisch kann man die Ladung einer kolloidalen Lösung leicht feststellen, indem man sie mit einem typisch positiven (z. B. Eisenhydroxydsol) oder einem typisch negativen (z. B. Arsentrisulfidsol) versetzt und zusieht, in welchem Falle ein Niederschlag durch Koagulation entsteht. Die Fällung durch gegenseitige Entladung ist indessen an bestimmte Mengenverhältnisse gebunden. Es ist nämlich für die gegenseitige Ausflockung eine Optimum-Konzentration vorhanden, wie sie auch tatsächlich besonders durch die experimentellen Untersuchungen von W. BILTZ festgestellt wurde. Weicht die Konzentration von dem Optimum wenig ab, so ist die Fällung unvollständig, und bei einem großen Überschuß von einer der beiden Komponenten bleibt die Fällung sogar ganz aus, weil die in geringer Konzentration vorhandenen Teilchen wiederum durch Anlagerung einfach umgeladen werden. Diese offenbar für die Gelbildung in der Natur sehr wichtigen Erscheinungen und ihre quantitativen Beziehungen haben von mineralogischer Seite noch wenig Beachtung gefunden; in der Bodenkunde sprechen für sie eine Reihe von Erfahrungen[1]).

[1]) So z. B. bei der Einwirkung von Moostorf auf kolloidales Eisenhydroxyd s. BAUMANN und GULLY in RAMANNS Bodenkunde, 1911, S. 49f.; vgl. auch die Untersuchungen von OSSIAN ASCHAN über die Entstehung der Seeerze. Zeitschr. f. prakt. Geol. **1907**, 57; Helsingfors 1906.

Weiterhin können die Sole in zwei Gruppen eingeteilt werden, je nachdem sich ihre Eigenschaften mehr denen der Suspensionen oder der Emulsionen nähern. Danach unterschied man ehedem die schon oben genannten Suspensoide und Emulsoide. Bei den Suspensoiden sollte die innere Reibung bei verdünnten Lösungen nur unmerklich von derjenigen des reinen Dispersionsmittels verschieden sein, bei den Emulsoiden dagegen setzte man voraus, daß die innere Reibung auch bei verdünnten Lösungen wesentlich größer als diejenige des reinen Dispersionsmittels und stark abhängig von der Temperatur sei, derart, daß die Beweglichkeit mit fallender Temperatur sehr schnell abnimmt. Es ist wünschenswert, daß in Zukunft diese wenig genauen Unterscheidungen nicht mehr gemacht werden. Weit charakteristischer ist es vielmehr, daß die sogenannten Suspensoide schon auf Zusatz sehr geringer Mengen von Salzen koagulieren, namentlich von Salzen mit mehrwertigen Kationen (Metallionen), während die Emulsoide erst bei Zusatz viel größerer Salzmengen ausflocken. Die Suspensoide werden daher besser als hydrophobe — im allgemeinen lyophobe — Sole, die Emulsoide als hydrophile (lyophile) Sole bezeichnet. Man nimmt nach ZSIGMONDY an, daß bei den hydrophilen Kolloiden eine größere und schwerer durchbrechbare Wasserschicht die dispersen Teilchen umhüllt, und so die größere Beständigkeit derselben sich erklärt.

Von den für minerogenetische Vorgänge wichtigsten Solen gehören das Eisenhydroxysol in verdünnter Lösung und die Sulfidsole zu den nicht viskosen hydrophoben, Kieselsäuresol und konzentrierte Lösungen der Metallhydroxydsole zu den hydrophilen Solen. Allerdings muß mit ZSIGMONDY darauf hingewiesen werden, daß in vielen Einzelfällen die Klassifikation sich nicht streng durchführen läßt. Diese Schwierigkeit ist in der verwickelten und von vielen Nebenfaktoren abhängigen Natur der Kolloide begründet.

Manche Sole gehen spontan in eine gallertartige Masse, ein Gel über, so z. B. ein Kieselsäuresol, das man durch Zusatz von Salzsäure zu Wasserglas (Natriumsilikatlösung) hergestellt hat. In andern Fällen koaguliert das Sol erst durch Verdunstung des Dispersionsmittel durch Temperaturerhöhung, besonders durch Ausfrieren[1]) oder durch Elektrolytzusatz. Ein Beispiel dazu ist die Ausfällung kolloidaler Kieselsäurelösungen durch die Elektrolyte des Meerwassers und die so zu erklärende Bildung von Feuersteineinlagerungen in marinen Sedimenten[2]).

Die Beschaffenheit der sich bildenden Gele ist von Fall zu Fall sehr verschieden; manche Gele scheiden sich gallertartig ab, andere flockig, wieder andere pulverig. Alle Gele haben jedoch einige Eigen-

[1]) Siehe dazu H. W. FOOTE und B. SAXTON, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916, 588.

[2]) W. J. TARR, Amer. Journ. of Sc. [4] **44**, 1917, 409.

schaften gemeinsam, die sie zu Kolloiden stempeln, vor allem das Fehlen der optisch wahrnehmbaren Anisotropie[1]) (abgesehen von Spannungsdoppelbrechung, s. u.), die wechselnde chemische Zusammensetzung und die Adsorptionsfähigkeit[2]).

Viele Gele gehen durch einen Überschuß des Dispersionsmittels in Sole über, nachdem sie vorher unter Quellung das Dispersionsmittel in sich aufgenommen haben (Imbibition)[3]). Solche reversible Kolloide haben im Mineralreiche freilich nur eine geringe Bedeutung[4]), sie sind mehr unter den organischen Kolloiden wie Gelatine, Leim usw. zu finden. Allerdings kann man ein durch Salzzusatz aus einer Tonsuspension abgelagertes Tonsediment durch Schütteln mit reinem Wasser wieder in eine Suspension verwandeln, was somit als ein reversibler Vorgang bezeichnet werden kann. Im allgemeinen sind aber die mineralischen Gele wie Opal, Brauneisenstein, Laterit in Wasser nicht oder nur wenig quellungsfähig, also „irreversibel".

Manche irreversible Gele kann man durch Zusatz geringer Mengen chemischer Reagentien in Sole überführen (Peptisation). So läßt sich Eisenoxydhydrogel durch Ferrichlorid, Arsensulfidgel und andere Sulfidgele durch Schwefelwasserstoff, Tonerdehydrogel durch Salzsäure peptisieren. Im letzteren Fall genügt ungefähr $^1/_{72}$ derjenigen Menge, die zur Bildung von Aluminiumchlorid erforderlich wäre; die Peptisation beruht also keineswegs auf einer bloßen Neutralisation der Base unter Elektrolytbildung (A. Müller).

Kolloide Zustandsänderungen wie Quellung, Koagulation, Ausflockung, Peptisation verlaufen unter einer sehr geringen, wenn auch manchmal meßbaren Wärmetönung[5]).

---

[1]) Nach den Untersuchungen von Debye und Scherrer (Nachr. d. Gött. Gesellsch. d. Wiss. **1918**, 98) sind indessen auch die dispersen Teilchen kolloider Metallösungen Aggregate feinster Kriställchen.

[2]) Über die „Bildungsform" von Gelen in ihrer Abhängigkeit von topochemischen Einflüssen s. V. Kohlschütter, Zeitschr. f. anorg. Ch. **105**, 1919, 1–25.

[3]) Über Kristallkörper, welche ebenfalls die Erscheinung der Imbibition und Quellung zeigen, s. R. Katz, Zeitschr. f. physiol. Ch. **1915**; Die Quellung, Amsterdam, 1917, S. 20ff. S. auch F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaul. Wesens d. Mat. 1921, S. 94f.

Die Zustände der gequollenen Substanzen faßt man nach J. R. Katz (Die Gesetze der Quellung, Diss. Amsterd. 1917) am besten auf als „feste Lösungen" von Wasser im gequollenen Körper. Kristalline quellbare Substanzen verhalten sich den Zeolithen und Mischkristallen mit Wasser als der einen Komponente (vergl. das bei Glimmer, Epidot, Cancrinit S. 286ff. ausgeführte) durchaus ähnlich. Über quellenden Kaolinit s. W. T. Schaller und R. K. Balley, Journ. Washingt. Acad. Sc. **6**, 1916, 67.

[4]) Hier wäre der Ilsemannit zu nennen, welcher nach den Untersuchungen von H. Hoefer und A. Himmelbauer ein reservibles natürliches Kolloid darstellt (s. Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 38f.).

[5]) S. z. B. H. R. Kruyt, Chem. Weekbl. **1918**, 480. Interessant ist die Beobachtung von D. J. Hissink, Chem. Weekbl. **1915**, 366, daß Tonsuspensionen durch Basen und Ammoniak stabilisiert wurden.

Die Ausflockung der Gele durch Elektrolytzusatz wird nach FREUNDLICH dadurch erklärlich, daß Ionen sich den positiv oder negativ geladenen Kolloidteilchen im Sole anlagern und dadurch deren Ladung neutralisieren. Bei positiven Kolloiden sind somit die Anionen (Säureionen und vor allem OH'), bei negativen die Kationen (Metallionen oder $H^{\cdot}$) wirksam. Der Beweis für die Anlagerungstheorie geht aus der Tatsache hervor, daß die Koagulation meist nahezu oder vollständig mit dem Punkte zusammenfällt, in dem die Kolloidteilchen eben elektrisch neutral werden und somit die Elektrophorese aufhört. Umgekehrt werden bei der Peptisation die elektrisch neutralen Gel-Teilchen durch Anlagerung von Ionen eine elektrische Ladung erhalten. Den Neutralitätszustand bezeichnet man als den isoelektrischen Punkt, und die zu der Ausflockung gerade ausreichende Konzentration des Elektrolyten nach G. BODLÄNDER[1]) als den Schwellenwert[2]). Bei der Fällung von Sulfidsolen ist der Schwellenwert einwertiger Kationen viel größer als derjenige zweiwertiger, und dieser wieder größer als der Schwellenwert für dreiwertige Ionen. Bei den letzteren genügen somit schon minimale Zusätze zur Ausflockung des Soles. Ähnliches gilt für die positiven Sole, z. B. für Eisenoxydsole in bezug auf die Wertigkeit der zugefügten Säureionen.

Geringe Mengen von lyophilen Solen können die Fällung von lyophoben Dspersoiden durch Elektrolytzusatz verhindern und wirken somit als Schutzkolloide; so wird z. B. das Goldhydrosol durch Gelatinezusatz stabilisiert. So wirken auch die organischen Humussubstanzen in den Verwitterungsböden als Schutzkolloide. Man erklärt diese Erscheinung einfach als eine Umhüllung der empfindlichen lyophoben Teilchen durch das Schutzkolloid.

Die Struktur der mineralischen Hydrogele kann sehr verschieden sein, entweder gallertartig (z. B. manche Tone und Wiesenerze) oder hart und spröde (z. B. Opal) oder erdig und zerreiblich (z. B. Ocker). Ihre mikroskopische und ultramikroskopische Struktur, sowie diejenige der Gele überhaupt ist noch wenig erforscht. Jedenfalls kommt der von O. BÜTSCHLI betonten mikroskopischen und ultramikroskopischen Wabenstruktur nach den Untersuchungen von ZSIGMONDY und BACHMANN[3]) nicht die allgemeine Bedeutung als wahre Feinstruktur der Gele zu. Vielmehr ist die Heterogenität der trockenen Gele eine außerordentlich

[1]) G. BODLÄNDER, N. Jahrb. f. Min. **1893**, II, 147.

[2]) Indessen ist es nach den Untersuchungen von R. ZSIGMONDY richtiger, von einer „Schwellenzone" zu reden, innerhalb der sich die Geschwindigkeit der Koagulationsvorgänge mit dem Elektrolytzusatz mehr oder weniger stark ändert. Eine ausführliche Diskussion der von M. VON SMOLUCHOWSKY gegebenen Theorie der Koagulation im Zusammenhang mit den hier berührten Fragen gaben A. WESTGREN und J. REITSTÖTTER, Die Naturw. **8**, 1920, 277ff.; s. besonders auch Zeitschr. f. Elektroch. **23**, 1917, 148.

[3]) R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN, Koll.-Zeitschr. **23**, 1918, 85.

feine ultramikroskopische bis amikroskopische, d. h. überhaupt nicht mehr sichtbare). Natürlich können die Gele außerdem noch mikroskopisch und makroskopisch heterogen sein.

Es sollen nunmehr die Eigenschaften der Gele etwas näher betrachtet werden. Geometrisch und optisch sind die Gele durch eine amorphe Beschaffenheit charakterisiert. Im Gegensatz zu den Gesteinsgläsern zeigen sie jedoch häufig eine deutliche Spannungsdoppelbrechung, wohl meist infolge von Schrumpfungserscheinungen die bei der Eintrocknung entstanden [1]).

Chemisch kennzeichnen sich die Gele durch eine wechselnde Zusammensetzung ohne einfache stöchiometrische Proportionen. Dieser Wechsel gilt nicht nur für den Wassergehalt der Hydrogele, sondern ebenfalls für das Verhältnis der basischen und sauren Bestandteile der Komplexe. So kann das Verhältnis zwischen Aluminiumoxyd und Siliciumdioxyd im Ton innerhalb weiter Grenzen kontinuierlich schwanken, und dasselbe gilt z. B. für das wasserhaltige Kupfersilikat (als Mineral Chrysokoll) [2]).

Die physikalischen Eigenschaften der Gele sind stetige Funktionen ihrer Zusammensetzung, speziell bei den Hydrogelen also ihres Wassergehaltes. Als Beispiel folge eine Übersicht der äußeren Beschaffenheit des Kieselsäurehydrogels mit wechselndem Wassergehalt (nach VAN BEMMELEN).

H_2O-Gehalt in Mol pro Mol SiO_2	Beschaffenheit des Hydrogels
40—30	Das Gel läßt sich schneiden.
20	Das Gel ist ziemlich steif.
10	Das Gel wird bröckelig.
6	Das Gel läßt sich zu einem feinen anscheinend trockenen Pulver zerreiben.
bis 0,5	Opal mit 2—13% H_2O, glasartig und spröde.

Die Eigenschaften eines Gels sind insbesondere auch von der Vorgeschichte des Körpers abhängig, d. h. von der Art der Darstellung, dem Alter, der vorhergehenden Erhitzung, einer Entwässerung und darauffolgenden Wiederaufnahme des Wassers usw. Diese Eigentümlichkeit der Gele erinnert vielfach an die bekannte Erscheinung der Hysteresis bei ferromagnetischen Stoffen, insofern als die Änderungen des Gehaltes am flüssigen Dispersionsmittel (der „Imbitionsflüssigkeit") hinter den Änderungen des Dampfdrucks derselben zurückbleibt. Sehr deutlich tritt die Hysteresis der Gele infolgedessen bei der Entwässerung und Wieder-

[1]) R. E. LIESEGANG, Koll.-Zeitschr. **15**, 1914, 18.

[2]) Vergl. die genauen analytischen Angaben von H. W. FOOTE und W. M. BRADLEY, Amer. Journ. of Sc. [4], **36**, 1913, 180.

wässerung z. B. des Kieselsäurehydrogels zutage, die von VAN BEMMELEN [1]) zum ersten Male untersucht wurde. In der schematischen Figur 225 ist als Abszisse der Wassergehalt der verschiedenen Zustände des Gels, als Ordinate der Dampfdruck eingetragen. Die Pfeilrichtungen geben an, ob dem Gel Wasser entzogen oder zugeführt wird. Man sieht, daß die Kurven der Entwässerung und Hydratisierung teilweise nicht zusammenfallen. Bei dem gleichen Wassergehalt des Gels können also verschiedene Dampfdrucke auftreten, je nach der Vorgeschichte des Stoffes.

Der petrographisch so wichtige Vorgang der Diagenese von Sedimenten ist z. T. als das Altern eines natürlichen Gels zu bezeichnen. Die oft mit der Diagenese einhergehende stoffliche Änderung durch Auslaugung und Absatz aus zirkulierenden Lösungen (Verkittung)

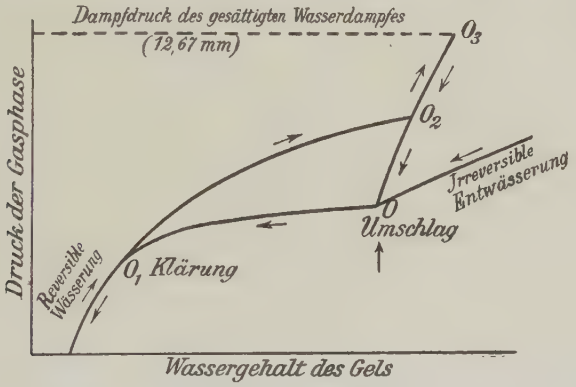


Fig. 225. Entwässerung und Wiederwässerung von Kieselsäuregel (nach VAN BEMMELEN).

kommt hierbei natürlich nicht in Betracht. In der Reihe der typischen kolloiden Tongesteine (Ton, Schieferton, Tonschiefer) tritt durch das

[1]) J. M. VAN BEMMELEN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **13**, 1897, 233; **20**, 1899, 185. Vom Punkte O in Fig. 225 an trübt sich das Kieselsäuregel bei der Entwässerung und wird porzellanartig weiß. Dann klärt es sich wieder und ist in Punkt O_1 wiederum vollständig klar geworden. Diese Eigentümlichkeit erklärt sich sehr wahrscheinlich durch die Beziehung der Größe der Luftporen, die bei der Entwässerung entstehen, zur Wellenlänge des Lichtes: sind die Poren klein im Vergleich zur Wellenlänge, so erscheint das Gel klar durchsichtig. Im Punkte O_2 treffen die Kurven der nicht umkehrbaren Wiederwässerung zusammen; von O_2 bis O_3 wird eine kleine Menge lose festgehaltenen Wassers sehr schnell und reversibel aufgenommen bezw. bei Entwässerung abgegeben. — R. ZSIGMONDY (Kolloidchemie 1912, 157 ff.) versuchte eine Anwendung der Kapillaritätslehre auf den Entwässerungsvorgang des Kieselsäuregels; s. dazu a. J. S. ANDERSON, Zeitschr. f. phys. Ch. 88, 1914, 191. Über neue Untersuchungen über den gleichen Gegenstand s. R. ZSIGMODNY und W. BACHMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **75**, 1912, 189. Eine ausgedehnte und wichtige Untersuchung an verschiedenen Gelatinearten, Kokosnußkohle, den dem Chabasit nahestehenden Calciumpermutiten, natürlichem Hydrophan usw. in Analogie zu VAN BEMMELENs Versuchen stellte W. BACHMANN an (Zeitschr. f. anorg. Ch. **100**, 1917, 1—76).

Altern auch Schrumpfung ein, es verschwindet die Plastizität und die Fähigkeit der Wasseraufnahme, auch verschwinden die amorphen Tonflocken unter Neubildung kristalliner Stoffe wie Quarz, Serizit und Chlorit.

Die plastischen Eigenschaften der Tone sind zum Teil wenigstens durch die hohen Dispersitätsgrade der in ihnen vorhandenen Teilchen zu erklären; zeigt doch hochdisperser Calcit und Dolomit ebenfalls ausgezeichnete plastische Eigenschaften[1]).

Die Veränderung von Gelen zu festen kristallisierten Körpern unter Verringerung ihres Dispersitätsgrades ist weiter unten noch ausführlicher besprochen.

Von besonderer Bedeutung ist die Fähigkeit der Gele zur Adsorption (oder einfach zur Sorption, Wo. Ostwald). Man versteht unter dieser allgemein Konzentrationsverschiebungen in kolloiden Dispersoiden an Grenzflächen, speziell das kapillare Festhalten von Stoffen auf der Oberfläche von Gelteilchen. Schüttelt man ein Gel mit der Lösung eines zu adsorbierenden Stoffes, so verteilt sich dieser zwischen dem Gel und der Lösung, und die Konzentrationen in den beiden Medien zeigen eine einfache gesetzmäßige Beziehung. Nennt man die bei konstanter Temperatur in mg des Gels adsorbierte Stoffmenge x, die Konzentration der Lösung c, so gilt nach H. Freundlich die empirische Beziehung der Adsorptionsisotherme[2]): $x/m = k \cdot c^{1/n}$; hierin bedeuten k und n individuelle Konstanten des Systems; $^1/_n$ ist ein echter Bruch, dessen Größe etwa zwischen 0,1 und 0,5 variiert. Nach W. Gibbs, der die Adsorption zuerst thermodynamisch behandelte, tritt dieser Vorgang in allen den Fällen ein, in welchen die Oberflächenspannung durch die Stoffaufnahme verringert wird. Hierbei kann die Adsorption einer geringen Stoffmenge die Oberflächenspannung der Gele wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen.

Je größer k in der obigen Adsorptionsformel ist, um so mehr besitzt das Gel die Fähigkeit, den betreffenden Stoff zu adsorbieren. Man kann somit von einer selektiven Adsorption eines Gels bestimmten Stoffes gegenüber sprechen. Bekannte Fälle selektiver Adsorption[3]) im Mineral-

[1]) Vergl. Wheeler, Mont. Geol. Surv. **11**, 1896, 106; s. a. H. Ries, Amer. Journ. of Sc. [4], **44**, 1917, 316. Über Konsistenz und Plastizität s. auch A. Atterberg, Koll.-Zeitschr. **20**, 1917, 1—6.

[2]) Andere Gleichungen wurden angegeben nach Schmidt-Arrhenius u. a.; s. bei R. Zsigmondy, Koll.-Ch. S. 63, Anm. 2. Über die Analogie der Adsorptionserscheinungen mit den nach den Henryschen Gesetze verlaufenden Absorptionsprozessen s. speziell R. Marc, Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 17.

Adsorbierte Stoffe wirken nicht mehr kristallinisch, wie dies sich bei der röntgenographischen Untersuchungen von „Eiweißkristallen" (kolloiden Eiweißkörpern) mit NaCl-Gehalt sich ergab (vergl. R. O. Herzog und W. Jancke, Die Naturwiss. **9**, 1921, 320—321.

Über Adsorptionsgeschwindigkeit s. R. Marc, Zeitschr. f. Elektroch. **20**, 1914, 515—521; O. Arendt, Koll.-Ch. Beih. **7**, 1917, 212—250.

[3]) S. dazu auch O. Nägeli, Koll.-Zeitschr. **16**, 1915, 19.

reiche sind die folgenden: Ackerkrume und Tongesteine für Kalium, Brauneisenstein für Phosphor und Vanadin[1]), Manganwiesenerze für Nickel, Kobalt und andere Schwermetalle, Psilomelan für Baryum, Lithium und Kupfer, Türkis (wasserhaltiges), Aluminiumphosphat für Kupfer, Kieselsäuregele für radioaktive Stoffe (nach EBLER) usw[2]). Es ist von Interesse, daß die selektiv adsorbierten Stoffe oft annähernd in stöchiometrischen Verhältnissen aufgenommen werden (Adsorptionsverbindungen).

Auch Farbstoffe werden von Gelen stark selektiv adsorbiert. Sehr bekannt ist die nicht auswaschbare Färbung der Kieselsäuregallerte mit Fuchsin; aber auch andere basische Farbstoffe wie Methylviolett oder Malachitgrün werden von diesem Gel stark adsorbiert, während saure Farbstoffe nur schwach und reversibel aufgenommen werden. Tonerdehydrogel zeigt selektive Adsorption für Karminfarbstoff und für Gold, wenn es mit einer kolloidalen Goldlösung geschüttelt wird. Besonders W. SUIDA[3]) und F. HUNDESHAGEN[4]) machten eingehende Untersuchungen über die Diagnose kolloidaler Silikate mittels organischer Farbstoffe.

Die Gele und die amorphen Gläser sind instabil in bezug auf die kristallisierten Körper von entsprechender Zusammensetzung. Sie wandeln sich daher nach kürzerer oder längerer Zeit spontan unter Kornvergrößerung, d. h. unter Abnahme des Dispersitätsgrades in die kristalline Phase um. Manche Gele zeigen bereits eine anisotrope Beschaffenheit ihrer Teilchen, wie dies W. REINDERS[5]) für kolloidale Dispersoide von Blei- und Quecksilberjodid sowie des Vanadinpentoxydes gezeigt hat. Durch röntgenographische Untersuchung der Kolloidsole gelang es ebenfalls, das Vorhandensein kristalliner Teilchen in ihnen bei anorganischen Dispersoiden nachzuweisen[6]).

So fallen viele chemischen Niederschläge, z. B. $CaCO_3$ zuerst kolloidal aus und verwandeln sich beim Stehen unter beträchtlicher Abnahme der Löslichkeit in die kristallinen Stoffe. Bei den kolloidalen Mineralien ist der Prozeß des Kristallinwerdens bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Über die Adsorption des Sulfations an Eisenoxydhydrogel s. a. E. DITTLER, Koll.-Zeitschr. **21**, 1917, 27.

[2]) Über selektive Adsorption des Radiumgehaltes aus Mineralquellen durch Quellsedimente und Zersetzungsprodukte der Gesteine s. E. EBLER und A. J. VAN RHYN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **119**, 1921, 135—144.

[3]) W. SUIDA, Sitzgs.-Ber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, IIb, **113**, 1904, 725.

[4]) F. HUNDESHAGEN, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **28**, 1909, 335; ausführlichere Übersicht des Tatsachenmateriales s. bei A. HIMMELBAUER, Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 40 f.; s. a. R. ZSIGMONDY, l. c. S. 165; WILHELM GRAF ZU LEININGEN, Koll.-Zeitschr. **19**, 1916, 165; P. ROHLAND, ebendort **15**, 1914, 180; **16**, 1915, 16.

[5]) W. REINDERS, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **25**, I, 1916, 25.

[6]) Vergl. P. SCHERRER, Gött. Nachr. **1918**, 98.

peratur meist zur direkten Wahrnehmung zu langsam[1]). Man kennt aber zu den Mineraliengelen im allgemeinen auch die entsprechenden kristallisierten Mineralien und beobachtet, daß bei schnellen Verwitterungsvorgängen Gele, bei langsamen Prozessen derselben Art aber kristalline Phasen entstehen. So entsprechen sich gegenseitig:

Kolloide:	Kristalloide:
Kieselsäuregallerte[2]), Opal, Hydrophan	Chalcedon, Quarz
Ton[3]), Kaolin	Kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$
Brauneisenstein, Limonit[4])	Goethit und Lepidokrokit $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
Laterit, Bauxit (Kliachit)[5])	Diaspor und Hydrargillit $Al_2O_3 \cdot H_2O$
Sporogelit	und $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$
Melnikowit[6])	Pyrit FeS_2
Chrysokoll	Dioptas $H_2CuSiO_4 \cdot H_2O$
Kollophon[7])	Dahllit $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ (vgl. S. 255).

Durch die Bildung kolloider Dispersoide neben kristallisiert homogenen Phasen erklären sich auch die beim „Abbinden" hydraulischer Substanzen stattfindenden Prozesse, worüber H. AMBRONN und

---

[1]) Das seit BERZELIUS (1812) bekannte Verglimmen mancher Oxydgele beim Erhitzen beruht wahrscheinlich auf einer sehr schnell verlaufenden Kristallisation. Vergl. K. ENDELL und R. RIEKE, Zentr.-Bl. f. Min. **1914**, 246. — Beim Erhitzen von Kieselsäuregel auf 250—350° entsteht Quarz oder Tridymit.

[2]) Beobachtet auf Erzlagerstätten, wo der Erzbildungsprozeß noch im Gange ist (z. B. die Grube Sulphur Bank Californien). Auch im Gneis des Simplontunnels beobachtet, G. SPEZIA, Atti d. Acad. Torino **34**, 1899, 705.

[3]) S. dazu P. EHRENBERG und G. GIVEN, Koll.-Zeitschr. **17**, 1915, 33.

[4]) Über manganhaltige Eisenseeerze s. J. H. L. VOGT, Tekn. Högskol. Geol. Inst. Medd. Nr. 6, Norges Geol. Unders. Aarbok **1915**, VI.

[5]) S. den Aufsatz von H. STREMME in DOELTERS Handb. d. Min.-Ch. III, 1917, 30—94; Koll.-Zeitschr. **20**, 1917, 161—168 über Ortsteinbildung durch Entladung elektrisch positiver Teilchen in kapillaren Hohlräumen. Analog denkt sich H. STREMME die Lateritbildung bei höheren Temperaturen. Über Terra-rossa und ihre Bildung s. a. D. J. HISSINK, Verh. Geol. Mynbouwk. Gen. Geol. Sect. **2**, 1917, 197—221; vergl. E. BLANCK, Landwirtschaftl. Versuchsst. **87**, 251—314. Über Laterit ferner A. LACROIX, Nouv. Arch. d. Mus. [5], **5**, 1913, 255—356; Compt. rend. **158**, 1914, 835—838, **159**, 1914, 618; R. LANG, Chem. d. Erde **1**, 1915, 134—154; Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 148—160; **1914**, 641—653; J. WALTHER, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **67**, 1915, 113—132; Peterm. Mitt. **62**, 1916, 1—7, 46—53.

[6]) B. DOSS, Zeitschr. f. prakt. Geol. **20**, 1912, 453. Die Entstehung von kolloidalem Eisensulfid in fauligen Böden ist nach V. RODT (Mitt. d. K. Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde **36**, 1919, 93; s. a. Die Naturwiss. **5**, 1917, 102—104) bei Abwesenheit alkalisch reagierender Stoffe und Erdalkalikarbonate verständlich gemacht. Hierbei wird Eisensulfidhydrogel (Hydrotroilit) mit Schwefel reagieren unter Zusammentritt zu dem Gele des Eisendisulfids (Melnikowit), das in die anisotrop-stabile Form des Pyrits überzugehen bestrebt ist. Über die Bildung von Erzen aus kolloidaler Lösung allgemein s. J. D. CLARK und P. L. MENAUL, Econ. Geol. **11**, 1916, 37—41.

[7]) A. F. ROGERS, Amer. Journ. of Sc. [5] **3**, 1922; 269—276.

W. Michaelis[1]) wertvolle ultramikroskopische Studien angestellt haben. Ähnliches gilt für die Erscheinungen beim Abbinden des Gipses[2]). Schade[3]) zeigte insbesondere die Bildung konzentrisch-schaliger Strukturen bei der Abscheidung gelbildender Kolloide gleichzeitig mit kristalloiden Sedimenten, so in den Rogensteinen usw.

Die Gele bilden sich im Mineralreich: 1. als normale Produkte der Verwitterung und 2. durch Ausflockung aus natürlichen Solen (so z. B. die Wiesenerze). Auch das Ausgehende von Erzlagerstätten, wo die Erze mit den Atmosphärilien in Berührung kommen, ist meist reich an kolloidalen Mineralien. Wegen des Vorherrschens von Brauneisenstein wird dieser oberste Teil der Lagerstätten oft der eiserne Hut genannt[4]), allgemeiner ist jedoch die Bezeichnung Oxydationszone für diese Bildungen. Eine ausführliche Zusammenstellung der Mineralgele findet sich bei A. Himmelbauer[5]). In neuerer Zeit hatte besonders F. Cornu auf den weit verbreiteten kolloidalen Zustand der Mineralien hingewiesen[6]), nachdem vor vielen Jahrzehnten schon A. Breithaupt umfassende Untersuchungen auf diesem Gebiete angestellt hatte. Erst die Entwicklung der Kolloidchemie gestattete auch hier an Stelle der bloßen Beschreibung genetische Gesetzmäßigkeiten zu erforschen. Bis jetzt haben vielfach altbekannte Erscheinungen nur neue Namen erhalten, die ihre Zugehörigkeit zu den allgemeinen Vorgängen der Kolloidchemie bekunden. Auch hierin liegt gewiß schon ein qualitativer Fortschritt. — Auch die so ungemein schwierigen Probleme der praktischen Geologie, z. B. der Kohlenforschung, geben vielfache Anregung zu einer Erweiterung des Gesichtskreises der kolloid-mineralogischen Forschung. Als ein schönes Beispiel dafür sei die Untersuchung des Mikrogefüges von Kohlengesteinen erwähnt, welche nach H. Winter[7]) eine überraschende Ähnlichkeit derselben mit den organischen Gelen zeigte.

Schließlich mögen die merkwürdigen Diffusionserscheinungen von gelösten Kristalloiden (meist von Elektrolyten) in Gelen er-

---

[1]) H. Ambronn und W. Michaelis, Koll.-Zeitschr. **5**, 1909, 9; **7**, 1910, 320. S. Keisermann, Koll.-Ch. Beih. **1**, 1910, 423. R. Falck-Muus, Tekn. uhrblad No. 31, 1915; Tidsskr. f. bergväsen 1915, No. 7.

[2]) J. Traube, Koll.-Zeitschr. **25**, 1919, 62; Wo. Ostwald, ebendort **27**, 1920, 78.

[3]) Schade, Koll.-Ch. Beih. 1910, **1**, 375.

[4]) S. dazu P. Krusch, Zeitschr. f. prakt. Geol. **21**, 1913, 506—513.

[5]) A. Himmelbauer, Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 432. Dort insbesondere wertvolle Angaben über das Cornusche Gesetz der „Homoisochemite" in den Adsorptionsgelen usw.

[6]) Eine ausführliche Spezialstudie über die natürlichen Eisenhydroxyde s. bei E. Posnjak und H. E. Merwin, Amer. Journ. of Sc. [4], **47**, 1919, 311. Den Übergang von Eisenhydroxydgelen in Goethit beschreibt O. Mügge, N. Jahrb. für Min. **1916**, 158ff. Vergl. a. H. Leitmeier, Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 473ff.

[7]) H. Winter, Koll.-Zeitschr. **19**, 1916, 8—11.

wähnt werden. Besonders durch die zahlreichen Arbeiten von R. E. LIESEGANG[1]) konnte von diesen Gesichtspunkten aus eine Reihe von mineralogischen Erscheinungen erklärt werden, die früher nur unbefriedigende und gezwungene Deutungen erfahren hatten. Diffundiert das Kristalloid in das Gel hinein, das einen Stoff enthält, der mit den eindringenden Stoffe unter Bildung eines schwerlöslichen Produktes reagiert, so findet die Fällung nicht gleichmäßig, sondern rythmisch statt. Zwischen Schichten des Niederschlags befinden sich in regelmäßigen Abständen niederschlagsfreie Zonen. Man erklärt diese Anordnung des Niederschlags durch das rythmische Auftreten von Übersättigungen (W. OSTWALD). Zur makroskopischen Demonstration der Erscheinung eignet sich eine mit Kaliumbichromat versetzte Schicht von Gelatinegallerte (etwa 2 ccm konzentrierte $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf 100 g der 4%-igen Gelatinelösung) auf einer Glasplatte. Bringt man einen Tropfen Silbernitratlösung auf die Chromatgelatine, so bilden sich bald konzentrische Ringe von Silberchromat rund um den Tropfen. Sind mehrere Diffusionszentren vorhanden, so entstehen oft hyperbelartige Figuren, wie sie in den Feuersteinen oder bei den Imatrasteinen (Kalkkonkretionen im Schieferton, besonders von Imatra, Finnland) bekannt sind. Namentlich die Zeichnung des Achats hat die Aufmerksamkeit auf mineralogische Diffusionsprozesse gelenkt; LIESEGANG erklärte diese Bildungen durch die Diffusion von Eisenverbindungen aus dem Nebengestein in hohlraumausfüllende Kieselsäuregallerte[2]) hinein, und darauffolgende Ausfällung als Eisenhydroxyd oder -Oxyd. Ähnliche Strukturen erhielt A. KNOPF[3]) am sog. Holzzinn und führte die Bänderungsrythmen dieser Vorkommnisse auf die gleichen Diffusionsvorgänge wie bei den Achaten zurück[4]). Die Bildung von Kristallen aller Art in Gelen, welche die

---

[1]) R. E. LIESEGANG, Geolog. Diffusionen, Dresden und Leipzig, 1913, mit schönen Angaben über Vorlesungsversuche und einer Fülle von geologisch-mineralogischen Anwendungen seiner Beobachtungen. Speziell über die Achatbildung s.: Die Achate, Dresden und Leipzig 1915. Über Diffusion und „Durchsinterung" s. O. M. REIS, Geognost. Jahresb., 1916—1918, Einzelheiten ü. d. Entstehg. von Enhydros usw, München 1920; s. LIESEGANG, Centr.-Bl. f. Min. **1920**, 369ff. Ferner zahlreiche Einzelabhandlungen des gleichen Verfassers über Pseudoklase, Pseudostalaktiten usw. N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **39**, 1914, 268; Geol. Rundschau **5**, 1914, 241 usw. Eine genetische Systematik der konkretionären Bildungen gab R. LIESEGANG (Centr.-Bl. f. Min. **1915**, 257ff.) Derselbe diskutierte auch die Bildung der gebänderten Feuersteine und Verwitterungsringe. Eozoon-Strukturen (vergl. dazu G. LINCK, Chem. d. Erde **1**, 1914, 1), von Erzschläuchen usw.

[2]) Daß eine solche wohl hydrothermal gebildet sein wird, legte R. NACKEN ausführlich dar (Die Naturwiss. **5**, 1917, 269, 292).

[3]) A. KNOPF, Econ. Geol. **11**, 1916, 652.

[4]) Siehe des weiteren F. KÜSTER, Koll.-Zeitschr. **13**, 1913, 192; **14**, 1914, 307; MÖLLER, ebendort, **20**, 1917, 2, 42; **22**, 1918, 155; J. S. STANSFIELD, Amer. Journ. of Sc. [4] **43**, 1917, 1—26.

Diffusion sehr verlangsamen, beobachtete H. N. HOLMES[1]) ebenfalls sehr ausführlich; die Arbeit enthält wertvolle Mitteilungen, vor allem über das Vorkommen von kolloidem kristallisiertem Golde und Kupfer im Kieselsäuregel.

Zweifellos spielt die Diffusion bei der Bildung und Umbildung von Erzlagerstätten, der Gesteinsverwitterung und auch bei der Kontaktmetamorphose (s. Abschn. F) eine große Rolle. Allerdings ist die Wirkung der Diffusion in einem ruhenden Medium oft schwer vom Fließen der reagierenden Lösungen zu unterscheiden.

[1]) H. N. HOLMES, Journ. FRANKLIN-Inst. **18**, 1917, 7, 43.

Abschnitt E

Die Mineralbildung durch Sedimentation

Forschungen auf physikalisch-chemischer Grundlage können im wesentlichen unsere Kenntnisse über die Genese der Ausscheidungssedimente[1]) (im Gegensatz zu den Trümmersedimenten)[2]) vertiefen. Weiterhin beanspruchen die Tongesteine als verbindendes Glied zwischen den Trümmer- und den Ausscheidungssedimenten durch ihre Beziehungen zur Kolloidchemie im Rahmen des vorliegenden Buches besonderes Interesse. Die wichtigsten Grundlagen auf diesem Gebiete fanden aber schon im Abschnitt über die Verwitterung Erwähnung.

Das physikalisch-chemische Verhalten der organischen Bestandteile der Lithosphäre, wie Kohle, Erdöl, Humusstoffe ist in diesem Buche nicht behandelt.

I. Wachstum und Auflösung von Kristallen in einem wässerigen Medium

Die für das Wachstum und die Auflösung von Kristallen gefundenen Gesetzmäßigkeiten gelten zum großen Teil nicht bloß für wässerige Medien, sondern ebenfalls für die Mineralbildung aus dem Magma oder aus einer gasförmigen Phase. Weil aber die Untersuchungen auf diesem Gebiete hauptsächlich mit wässerigen Lösungen angestellt wurden, sollen sie an dieser Stelle behandelt werden. Die Ergebnisse lassen sich mut. mut. auch auf die Kristallisation aus anderen Medien übertragen.

1. Kernbildung und Wachstumsgeschwindigkeit

Die Kristallisation einer homogenen Lösung hängt wie die eines einheitlichen geschmolzenen Stoffes von zwei Faktoren: der Kernbildung und der Wachstumsgeschwindigkeit der Keime (Kristallisationsgeschwindigkeit KG. vergl. S. 28ff.) ab. Nur besteht der Unterschied, daß bei

[1]) Über die genetische Klassifikation der Vorgänge in den sedimentpetrographischen Systemen s. P. Niggli, Verhdl. Schweiz. Naturf. Ges. Neuenburg **1920**.

[2]) Siehe speziell über Grauwacke, Tone und Arkosen beachtenswertes bei W. Salomon, Geol. Rundsch. **6**, 1915, 398—404. Die marinen Sedimente behandelt am eingehendsten K. Andrée, Geol. Rundsch. **3**, 1912, 324—360; **7**, 1916, 123—170, 249 bis 301; 8, 1917, 36—79; **11**, 1920, 116 bis 144; 235—249. Geol. d. Meeresbodens, Berlin, 2. Bd., 1920.

einer einheitlichen Schmelze eine Unterkühlung als Ursache der Kristallisation in Frage kommt, während diese Ursache bei Lösungen in einer Übersättigung besteht.

Die für verhältnismäßig langsam kristallisierende Stoffe wichtige Kernzahl (Zahl der in der Zeit- und Volumeinheit spontan gebildeten Kristallkerne) mit ihrem Maximum bei einer bestimmten Unterkühlung (S. 29) hat für die Aufhebung der Übersättigung einer wässerigen Lösung nur geringe Bedeutung. Ist einmal ein Kristallkeim in der übersättigten Lösung vorhanden, so findet die Aufhebung der Übersättigung meist in kürzester Zeit statt. Auch die spontane Kernbildung ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, die von Fall zu Fall verschieden sind. Allgemeine Gesetze hat man hierüber nicht aufstellen können, wie auch überhaupt die Kinetik heterogener Systeme keineswegs die Schärfe und Gesetzmäßigkeit ihrer Statik (Gleichgewichtslehre) erreicht hat. Zwar hat man versucht, einen metastabilen Zustand übersättigter Lösungen, in welchem die Übersättigung nur durch Impfen, Rühren, Reiben der Gefäßwand, Einführen von Fremdkörpern (Staub, Quarzkörnchen) u. dergl. aufgehoben werden kann, von einem labilen Zustand, wo die Lösung auch spontan nach kürzerer oder längerer Zeit kristallisiert, zu unterscheiden, aber die Grenze der beiden Zustände ist nicht scharf[1]) und hat auch höchstens für jede einzelne Lösung eine gewisse Bedeutung. Besonders englische Forscher (Miers und Isaac, Hartley, Jones u. a.[2])) haben eine Anzahl Beobachtungen auf diesem Gebiete mitgeteilt.

Auch der Vorgang des Wachstums eines Kristalls in seiner übersättigten Lösung ist noch keineswegs aufgeklärt, obgleich die theoretische Grundlage hier etwas sicherer ist als bei der spontanen Kernbildung. Meist geht man von der zuerst von Noyes und Whitney[3]) ausgesprochenen, später von Nernst[4]) und Brunner[5]) weiter begründeten Annahme aus, daß sich unmittelbar an der Kristallfläche eine gesättigte adsorbierte Flüssigkeitsschicht befindet, und daß die Stoffzufuhr aus der umgebenden übersättigten Lösung mittels Diffusion durch die adsorbierte Schicht stattfindet. Nernst machte die weitere Annahme,

[1]) Vergl. S. W. Young Journ. Amer. Chem. Soc. 1911, **33**, 148; S. W. Young und R. J. Cross, ibidem 1911, **33**, 1375; S. W. Young und W. J. van Sicklen, ibidem 1913, **35**, 1067.

[2]) H. A. Miers und F. Isaac, Journ. chem. Soc. London 1906, **89**, 413; Proc. Roy. Soc. London 1907, **79 A**, 322; F. Isaac, Trans. chem. Soc. London 1908, **93**, 384; H. A. Miers und Chevalier, Min. Mag. 1906, **14**, 123; J. Chevalier, ibidem 134; H. Hartley, B. M. Jones und G. A. Hutchinson, Journ. chem. Soc. London 1908, **93**, 825; B. M. Jones, ibid. 1739; Journ. chem. Soc. London 1909, **95**, 1672; B. M. Jones und P. G. Shah, ibid. 1913, **103**, 1043.

[3]) A. A. Noyes und W. R. Whitney, Zeitschr. f. Phys. Chem. 1897, **23**, 689.

[4]) W. Nernst, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1904, **47**, 52. Theoret. Ch. 1921, 657ff.

[5]) E. Brunner, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1904, **47**, 56.

daß sich das Gleichgewicht an der Trennungsfläche zwischen Kristall und Flüssigkeit mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit — d. h. im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit — herstellt. Der oft gegen diese Annahme gemachte Einwand, daß danach die KG. eines reinen Stoffes stets unendlich groß sein müßte, fällt hin, wenn man bedenkt, daß der Molekularzustand einer Schmelze in der Grenzschicht zum Kristall höchstwahrscheinlich ein anderer ist wie im Inneren der Schmelze. Auch hier ist somit die unterkühlte Schmelze und der Kristall durch eine Schicht von abweichender Beschaffenheit getrennt, was eine Diffusion beim Weiterwachsen des Kristalls bedingt. Im gleichen Sinne darf man im allgemeinen nicht annehmen, daß bei Kristallen in ihrer gesättigten Lösung die Konzentration der adsorbierten Schicht dieselbe ist wie im Innern der Lösung. Quantitative Daten hierüber fehlen jedoch noch.

Die Dicke der adhärierenden Oberflächenschicht und damit die Diffusionsgeschwindigkeit durch dieselbe ist bei gegebener Temperatur in erster Linie von der Geschwindigkeit, mit der die Lösung gerührt wird, abhängig. Die Rührgeschwindigkeit bedingt somit die Größe der Konstante k in der Diffusionsformel

$$\frac{dx}{dz} = kO(c - c_0),$$

worin $\frac{dx}{dz}$ die Gewichtszunahme des Kristalls in der Zeiteinheit, c die Konzentration der Lösung, c_0 diejenige der Grenzschicht zwischen Kristall und Lösung und O die Oberfläche des wachsenden Kristalls bedeutet. Wie schon oben betont wurde, darf c_0 nicht ohne weiteres mit der Sättigungskonzentration der ganzen Lösung identifiziert werden.

Zahlreiche Kristallisationsversuche von MARC[1]), ANDREJEW[2]), LE BLANC und SCHMANDT[3]), WENK[4]) u. a. haben bewiesen, daß in einigen Fällen (z. B. $NaClO_3$) der Wachstumsvorgang der Diffusionsformel befriedigend entspricht, daß sich aber in anderen Fällen (z. B. Kaliumsulfat, Kaliumbichromat) deutliche Abweichungen zeigen. Für solche Abweichungen von der Theorie macht NERNST das Auftreten chemischer

[1]) R. MARC, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1908, **61**, 385; 1909, **67**, 470; **68**, 104; 1910, **73**, 685; 1911, **75**, 710; 1912, **79**, 71; Vorlesgn. über die Anwendg. der chem. Gleichgew.-Lehre, 1912, S. 178ff.

[2]) J. ANDREJEW, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1908, **40**, 397.

[3]) M. LE BLANC und W. SCHMANDT, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1911, **77**, 614.

[4]) W. WENK, Zeitschr. f. Kristall. 1909, **47**, 125; s. bes. a. R. MARC, Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 19ff. Erhebliche Abweichungen von der NERNSTschen Theorie beobachtete auch A. RITZEL (Chem. d. Erde **1**, 1915, 9—48; 270) bei der Kristallisation von Mischkristallen. Der genannte Autor legt zur Deutung seine Versuchsergebnisse eine Adsorptionstheorie zugrunde, welche erklären soll, warum bei gesteigerter Kristallisationsgeschwindigkeit auch eine Vermehrung der durch Adsorption an der Kristalloberfläche mitgerissenen Substanzen stattfindet. Diese Anschauung wird insbesondere durch die Untersuchungen von R. MARC gestützt.

Reaktionen in der kristallisierenden Lösung, die eine mit der Diffusion vergleichbare Geschwindigkeit besitzen, verantwortlich. Eine derartige Überlagerung verschiedener Vorgänge erschwert es dann sehr, die Wirkung der einzelnen Faktoren eindeutig festzustellen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in einer übersättigten Lösung kann durch Lösungsgenossen stark beeinflußt und zwar im allgemeinen verzögert werden[1]). Besonders MARC und WENK (l. c.) haben diesen Vorgang eingehend studiert, wobei sie zum Ergebnis kamen, daß die Adsorptionsfähigkeit des wachsenden Kristalls in bezug auf den fremden Stoff für dessen hemmende Wirkung maßgebend ist.

So zeigte sich beim Kaliumsulfat, daß die Wachstumsgeschwindigkeit nur wenig beeinflußt wird, wenn man der übersättigten Lösung anorganische Salze als Lösungsgenossen zufügt, welche Salze auch vom Kaliumsulfat nicht merklich adsorbiert werden. Dagegen hemmen kleine Zusätze gewisser organischer Farbstoffe das Kristallwachstum stark und können es sogar vollständig unterbinden. Hierbei ist ein deutlicher Parallelismus zwischen Adsorption, also Färbungsintensität des Kristalls, und Wachstumshemmung vorhanden. Die folgende Tabelle (nach WENK) illustriert diese Wirkung am besten:

Zusatz	färbt an	beeinflußt	
		die Geschwindigkeit	den Habitus
Methylenblau	unmerklich	innerhalb der Fehlergrenze	unmerklich
Patentblau	schwach	merklich negativ	"
Campecheholzextrakt	deutlich	stark negativ 1 : 0,55	"
Bismarckbraun	stark	sehr stark negativ	deutlich
Ponceaurot Chinolinsäuregelb	stark	hemmt praktisch vollständig	sehr stark

Man kann die stark angefärbten Kristalle tagelang mit einer übersättigten Lösung schütteln, ohne daß sie eine Aufhebung der Übersättigung herbeiführen.

Für die Adsorption an Kristallflächen gilt in vielen Flächen die gleiche Konzentrationsfunktion wie bei kolloiden Stoffen (vergl. S. 424).

$$a = k c^{\frac{1}{n}},$$

worin a die an einer bestimmten Oberfläche adsorbierte Menge;
c die Konzentration des adsorbierten Stoffes in der Lösung;
k und n Konstanten bedeuten. n schwankt in den einzelnen Fällen zwischen 3 und 1[2]).

Für eine gegebene Oberfläche besteht jedoch für a eine bestimmte Grenze, über welche hinaus die Adsorption trotz Vergrößerung von c nicht zunehmen kann. Von da ab ist also a von c unabhängig.

[1]) Vergl. interessante Versuche bei der Kristallisation des Eises aus Lösungen, bei J. H. WALTON und A. BRAUN, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1916—330.

[2]) Im Falle, daß n = 1 ist, entspricht die Adsorptionsisotherme dem HENRY-schen Absorptionsgesetze (s. S. 332). Für n = 0 liegt eine chemische Verbindung vor.

H. Freundlich und E. Posnjak[1]) haben insbesondere gezeigt, daß die Verunreinigungen einer Schmelze durch fremde Zusätze die Kristallisationsgeschwindigkeit der Substanz vermindert.

2. Oberflächenspannung fester Körper

J. W. Gibbs[2]) arbeitete als erster eine thermodynamische Theorie der Oberflächenspannung fester Körper aus, analog derjenigen für die Oberflächenspannung fluider Stoffe. Während aber bei den letzteren eine befriedigende molekulare Vorstellung und auch eine experimentelle Messung der Oberflächenspannung nach verschiedenen Methoden möglich ist, fehlen beide bislang bei den festen Körpern[3]).

Bezeichnet man mit σ_1 die Energiemenge, die nötig ist, um die Oberfläche einer bestimmten Kristallfläche in einem bestimmten Medium um eine Einheit zu vergrößern, mit σ_2 dieselbe für eine andere Fläche dieses Kristalls, usw., so ist ein Kristall von gegebenem Volum mit dem Medium im Gleichgewicht, wenn

$$\sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2 + \sigma_3 s_3 + - - -, \text{ oder kürzer } \Sigma (\sigma, s)_n$$

ein Minimum ist, wenn s_1, s_2 usw. die Oberflächen der verschiedenen Kristallflächen bedeuten. Allerdings äußert schon Gibbs selbst (l. c. S. 494) Bedenken gegen die strenge Gültigkeit dieser Beziehung für Kristalle, die nach der üblichen Auffassung aus periodischen Schichten von Molekülen bestehen. In der Tat muß ein wesentlicher Unterschied bestehen zwischen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, welche die Kugelgestalt eines gegebenen Volums verursacht, und der Oberflächenspannung von Kristallen mit ihren ebenen Flächen, ihren scharfen Kanten und Ecken. Allerdings kennt man zwischen diesen beiden Extremen alle möglichen Übergänge in den weichen und flüssigen Kristallen[4]).

Gelingt es, eine Methode zur Bestimmung von σ bei festen Körpern ausfindig zu machen, so ist damit eine rationelle Grundlage für das Studium der Kristalltrachten gewonnen. Die rechnerischen Anwendungen der obigen Gibbsschen Formel durch P. Curie[5]) (der unabhängig von völlig anderen Voraussetzungen aus zu derselben Formel kam) haben das Wesen der Oberflächenspannung fester Körper nicht weiter geklärt. Wichtiger für die vorliegende Frage waren die Untersuchungen von A. Sella und W. Voigt[6]) über die Zerreißungsfestigkeit von Kristallen (Steinsalz), die unzweideutig beweisen, daß eine dünne Oberflächenschicht sich anders verhält als

[1]) H. Freundlich und E. Posnjak, Zeitschr. f. phys. Ch. **75**, 1911, 245; **79**, 1912, 168.

[2]) J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 1878, **3**, 482.

[3]) S. Theoretisches bei P. Valeton, Ber. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. **67**, 1915, 35ff.

[4]) Über das rundlich-unvollkommene Wachstum von Kristallen aus kolloidalen Medien s. A. Mary, Bull. Soc. Belg. de Géol. **26**, 1913, 69—73; Ref. N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 307f.

[5]) P. Curie, Bull. soc. min. de Fr. 1885, **8**, 145. Vergl. auch G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. 1901, **34**, 512. G. Friedel, Journ. d. Chim. phys. 1913, **11**, 478. s. a. P. Ehrenfest, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, I, 1915, 158—166.

[6]) A. Sella und W. Voigt, Ann. d. Phys. 1893, **48**, 636.

das Kristallinnere und daß die Beschaffenheit dieser Oberflächenschicht von der Orientierung am Kristall stark abhängig ist.

Mit den VOIGTschen Ergebnissen sind RITZELS[1]) Untersuchungen über die Translation von Steinsalz und anderen regulären Halogeniden im Einklang. Auch die Tatsache, daß Steinsalzspaltstäbchen sich bei Temperaturerhöhung unter Öl viel schwerer biegen lassen als bei derselben Temperatur in Wasser (K. KLEINHANNS[2]), zeigt, daß die Oberflächenschicht bei der Plastizität des Salzes eine wesentliche Rolle spielt.

3. Ansisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit[3]), Kristalltracht

Nach der kristallographischen Erfahrung wachsen die verschiedenen Flächen in derselben übersättigten Lösung ungleich schnell[4]). Dadurch ändert sich während des Wachstums die Tracht des Kristalls, wenn unter „Kristalltracht" die Summe der an einem Kristall vorkommenden Flächen nach Größe (sowohl relativ wie absolut), Form und Ausbildungsart (eben oder gekrümmt, glatt oder rauh, gestreift usw.)[5]) verstanden werden soll. Relativ langsam wachsende Flächen vergrößern sich während des Wachstums auf Kosten der schnell wachsenden, wie die Fig. 226 es für Würfelflächen mit der Wachstumsgeschwindigkeit $^1/_2$ und Rhombendodekaederflächen mit der Geschwindigkeit 1 illustriert. Über die vektoriell verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen und die dadurch bedingten Trachtausbildungen sowohl bei künst-

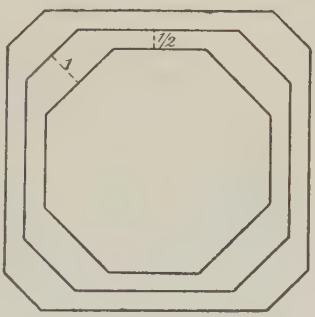


Fig. 226. Trachtänderung und Wachstumsgeschwindigkeit.

[1]) A. RITZEL, Zeitschr. f. Kristall. 1913, **53**, 97.

[2]) K. KLEINHANNS, Phys. Zeitschr. 1914, **15**, 362. Siehe dazu L. MILCH, N. Jahrb. f. Min. **1909**, I, 60ff. G. SCHRÖDER, Diss. Greifswald 1914. Neuere Untersuchungen von E. HENTZE, Kali **15**, 1921, 49—53, 90—94, 129—134, 147—157.

[3]) Über die vektorielle Anisotropie der Wachstumsvorgänge s. bes. a. die Arbeit von R. GROSS, Abhdl. math.-phys. Kl. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **35**, 1918, 137—202. Auf Grund dieser Vorstellungen und des experimentell in vielen Fällen bereits ermittelten strukturellen Baus der Raumgitter verschiedener Kristallarten untersuchte P. NIGGLI (Zeitschr. f. anorg. Ch. **110**, 1920, 55—80) die Beziehungen zwischen Strukturfaktoren und Wachstumsformen. Es gelang ihm, für die Typen des Steinsalzes, Goldes und der Zinkblende die Dicke der inneren Übergangsschichten, d. h. die Schichten, in denen koordinativ nicht gesättigte Valenzen an der Grenzform des Kristalles sich betätigen können, zu bestimmen und solcherweise die Flächen geringsten Wachstums tatsächlich zu ermitteln. Seine Schlußfolgerungen stehen z. B. aufs Beste mit den experimentellen Ergebnissen von W. POPPE und W. SCHNORR (s. S. 441) in Einklang.

[4]) Über das Prinzip der Kristallzucht und zweckmäßige Apparate s. R. NACKEN, Zeitschr. f. Instrumentenk. **36**, 1916, 12—20.

[5]) Über die Adsorptionsgeschwindigkeit s. R. MARC, Zeitschr. f. Elektroch. **20**, 1914, 515—521. Vergl. die verschiedene Kristalltracht des Granats als {110} und {211}.

lichen wie auch bei natürlichen Körpern wurden von BECKE, TERTSCH, JOHNSEN u. a. viele Tatsachen gesammelt[1]). Von physikalisch-chemischer Seite ist besonders die Ursache und der Mechanismus des verschieden schnellen Wachstums verschiedener Kristallflächen von Interesse. Durch die Untersuchungen von MARC und seinen Mitarbeitern (s. S. 433) hat es sich herausgestellt, daß die Adsorption auf den Kristallflächen in dieser Hinsicht ausschlaggebend ist. Die Abhängigkeit der Adsorption sowohl von der Oberflächenspannung der verschiedenen Kristallflächen, wie von den Bestandteilen der Lösung erklärt nicht nur die vektorielle Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeit, sondern auch den großen Einfluß von Lösungsgenossen auf die Tracht des wachsenden Kristalls[2]). Besonders sinnfällig werden diese Trachtänderungen durch die Adsorption von Farbstoffen, wie sie von MARC[3]) beim Kaliumsulfat abgebildet sind[4]).

4. Die sogenannte Kristallisationskraft

BECKER und DAY[5]) haben zuerst qualitativ und quantitativ die Frage zu lösen versucht, inwieweit Kristalle in der Richtung eines Gegendrucks wachsen können, wenn nach anderen Richtungen dieser Gegendruck nicht vorhanden ist[6]). Dazu wurden Kristalle von Alaun, Kupfersulfat und anderen Salzen in gesättigter, der Verdunstung überlassener Lösung zwischen zwei Glasplatten gebracht, von denen die obere mit einem Kilogrammgewicht belastet war. Die Hebung des Gewichtes und die Größe der belasteten Fläche gestattete die Ermittelung der pro qcm ausgeübten Kraft, wobei allerdings das unebene, meist trichterförmige Wachstum der unteren Fläche nur angenäherte Be-

[1]) Übersicht und ausführliche Literatur-Zusammenstellung bei H. TERTSCH, Fortschritte der Mineralog. usw. 1912, **2**, 41; s. a. A. RITZEL, ebendort **1**, 1911, 86—98; vergl. P. NIGGLI, Lehrb. d. Min. 1920, 635.

[2]) Vielleicht gehören dahin auch die im Carnallit von Leopoldshall beobachteten Oktaeder von Steinsalz, sowie solche an den Natronseen Ägyptens. S. diesbezügliche Versuche von R. BRAUNS, N. Jahrb. **1894**, II, 259; Chem. Min., Leipzig 1896, 138. Betreffs der Wirkung kleiner Zusätze auf die Wachstumsbedingungen der Kristalle hat bereits G. WULFF die Änderung der Oberflächenspannung erkannt (Zeitschr. f. Krist. **34**, 1901, 512). S. ferner C. FASTERT, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **33**, 1912, 265—324.

[3]) R. MARC, Vorles. über die chem. Gleichgewichtslehre. Jena 1911, 179.

[4]) Weitere sinnreiche Versuche von H. GERHART, NEUGEBAUER u. a. s. bei RITZEL; vergl. P. GAUBERT, Compt. rend. **157**, 1913, 1531.

[5]) G. F. BECKER und A. L. DAY, Proc. Wash. Acad. of Sc. 1905, **7**, 283. Geologisch-petrographische Beobachtungen über solche Vorgänge sind oft mitgeteilt worden. S. z. B. F. E. SUESS, bei R. BECK, Lehre v. d. Erzlagerst., 3. Aufl., Bd. I, 1909, 248. Wertvolle Angaben auch bei TABER über das Wachstum von Granatkristallen in Quarzglimmerschiefern usw.; vergl. U. GRUBENMANN, Fortschr. d. Min. **2**, 1912, 212. Über Salz- und Kalk-Domen, J. MAURY, Amer. Journ. of Sc. [4], **44**, 1917, 369f.

[6]) Erstmals erwähnte die Kristallisationskraft J. LAVALLE, Compt. rend. **36**, 1853, 493; s. a. die Entgegnung von H. KOPP, Ann. Chem. Pharm. **94**, 1855, 124.

rechnungen zuläßt. BECKER und DAY geben die „Kristallisationskraft" zu vielen Pfunden auf den Quadratzoll an. Auf Grund nicht völlig einwandfreier Versuche kamen BRUHNS und MECKLENBURG[1]) zu dem Ergebnis, daß bei dem Kristallwachstum nur Adsorptions- und Kapillarkräfte, die von dem eigentlichen Kristallisationsvorgang unabhängig sind, eine mechanische Wirkung ausüben könnten.

Eine ausführliche Widerlegung der Schlüsse von BRUHNS und MECKLENBURG gaben G. F. BECKER und A. L. DAY[2]), eine Erwiderung darauf die erstgenannten Autoren[3]). Eine genaue experimentelle Untersuchung des Problems von S. TABER[4]) hat dieses wohl endgültig zugunsten der Auffassung der amerikanischen Forscher entschieden und den methodischen Fehler bei den Experimenten von BRUHNS und MECKRENBURG klargelegt, der in der nicht völligen Trennung der unter Druck wachsenden Kristalle von nicht belasteten Kristallkernen bestand (Versuche mit Alaun, Kupfersulfat und Kaliumsulfat). Jedenfalls geht aus den Untersuchungen von TABER einwandfrei hervor, daß ein auf einer glatten Fläche ruhender Kristall bei seinem Wachstum nach oben eine beträchtliche Last zu heben vermag, auf seiner Unterseite aber keine Substanz abgelagert wird, vielmehr nur längs der vordringenden äußeren Kanten, und daß Hohlformen auf der Unterseite nicht etwa durch Auflösung entstehen, sondern durch das Wachstum der äußeren Kanten.

Am besten zeigt sich dieser Prozeß, wenn in einem mit gesättigter Lösung getränkten, porösen Material (etwa in einer Tonzelle) Kristalle wachsen (z. B. Steinsalz[5]) oder Gips in faseriger Ausbildung, ebenfalls Eis). Ja sogar Glasgefäße lassen sich nach TABERS Versuche durch die Kristallisationskraft wachsender Kristalle sprengen[6]). Mit Rücksicht auf den Mechanismus des Wachstums von Konkretionen im festen Gestein, der Gangbildung, insbesondere der Bildung von Erzgängen[7]) und ähnliche genetisch wichtige Prozesse, verdienen die quantitativen dynamischen Wirkungen bei der Kristallisation ganz besondere Beachtung[8]).

Besonders sei noch betont, daß die starke mechanische Wirkung bei der Kristallisation einer Lösung oder Schmelze in einem allseitig geschlossenen Raume durch Änderung

[1]) W. BRUHNS und W. MECKLENBURG, Jahresber. nieders. geol. Vereins zu Hannover 1913, **6**, 92.

[2]) G. F. BECKER und A. L. DAY, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 337—346, 364—373.

[3]) BRUHNS und MECKLENBURG, Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 123—127.

[4]) S. TABER, Amer. Journ. of sc. [4], **41**, 1919, 532—556.

[5]) S. z. B. H. PUCHNER, Koll.-Zeitschr. **20**, 1917, 209—238.

[6]) S. a. Versuche von E. TATUM LONG, Amer. Journ. of sc. [4], **43**, 1917, 289—292.

[7]) Vergl. die Versuche von R. SCHMIDT, Dissert. Kiel 1911. ST. TABER, Proceed. Nat. Acad. Sc. **2**, 1916, 659—664, über den Ursprung der Ausbildung asbestartiger Aggregate.

[8]) S. TABER, Bull. Geol. Surv. of Virgin. **7**, 1913, 222—231. Vergl. noch K. ANDRÉE, Geol. Rundschau 1912, **3**, 7 (ausführliche Literaturübersicht) und F. E. SUESS, Naturw. Wochenschr. N. F. **15**, 1916, 697ff. R. E. LIESEGANG, Naturw. Umschau der Chem.-Ztg. 1913, Nr. 12.

der Temperatur (z. B. Zerfrieren von Gesteinen, wenn die Austrittsöffnung des Wassers vom Eise verstopft ist) oder bei chemischen Reaktionen (z. B. Hydratisierung von Anhydrit) zu einer ganz anderen Gruppe von Erscheinungen gehört als die in diesem Abschnitt besprochenen.

5. Auflösung und Auflösungsgeschwindigkeit

Auf S. 431 f. haben wir gesehen, daß das Wachstum von Kristallen in einer übersättigten Lösung nur in seltenen Fällen einfach als eine Diffusion durch eine adsorbierte Oberflächenschicht von abweichender Konzentration erklärt werden kann. Dagegen gilt nach vielseitiger Erfahrung[1]) für die Auflösung von Kristallen in einer untersättigten Lösung im allgemeinen die Diffusionsformel[2])

$$\frac{dx}{dz} = k\,O\,(c_0 - c), \qquad (1)$$

wo $\frac{dx}{dz}$ die Gewichtsabnahme des Kristalls in der Zeiteinheit, k eine Konstante, O die Oberfläche des wachsenden Kristalls, c die Konzentration der Lösung und c_0 diejenige der unmittelbar am Kristall grenzenden Flüssigkeitsschicht bedeutet. Die Größe c_0 wird im allgemeinen nicht übereinstimmen mit der Konzentration der Hauptmenge einer gesättigten Lösung, die somit mit dem Kristall in dauerndem Gleichgewichte sein würde. Wäre auch das Wachstum nur eine Folge der Diffusion durch die adsorbierte Oberflächenschicht, so müßten das Wachstum und die Auflösung gleich schnell vor sich gehen bei gleicher, aber zeichenverschiedener Abweichung der Lösungskonzentration von der kapillaren Sättigungskonzentration c_0. Beim Kaliumchlorat, -nitrat und -chlorid trifft nach R. Marc[3]) diese Gleichheit auch tatsächlich zu. Meist verläuft jedoch das Wachstum sehr viel langsamer als die Auflösung, da entweder nur passend orientierte Moleküle dem Kristall angelagert werden, oder die Orientierung der Moleküle unter dem Einfluß des schon vorhandenen Kristalls langsam geschieht.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dem Konzentrationsgefälle (c_0—c in der obigen Formel) und der Diffusionskonstante D direkt, der Dicke δ der adhärierenden Schicht umgekehrt proportional (vergl. S. 34)

[1]) S. A. Ritzel, Fortschr. d. Min. **1**, 1911, 86—98. A. A. Noyes und W. R. Whitney, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1897, **23**, 689. E. Brunner, ibid. 1904, **47**, 56. M. L. Bruner und St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1907, **56**, 58 und früher. C. L. Wagner, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1910, **71**, 401. M. Le Blanc und W. Schmandt, ibid. 1911, **77**, 614. R. Marc, vergl. S. 432. Eine kritische Zusammenstellung bei J. Lebrun, Bull. Acad. Roy. de Belg. Cl. d. Sciences 1913, 953.

[2]) Schon im Jahre 1890 kam J. Stefan (Wied. Ann. 1890, **41**, 725) zum Ergebnis, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der Untersättigung proportional ist. Nach M. Le Blanc (Zeitschr. f. phys. Ch. **86**, 1914, 334) ist nur die Auflösung eines Kristalls ein Diffusionsvorgang, nicht aber sein Wachstum.

[3]) R. Marc, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1912, **79**, 71.

$$\frac{dx}{dz} = D\,O\,\frac{c_0 - c}{\delta} \qquad (2)$$

Aus den Formeln (1) und (2) ergibt sich somit

$$\delta = \frac{D}{k}. \qquad (3)$$

Ist die Diffusionskonstante für das untersuchte Salz in der Lösung bekannt, so kann man mithin aus der Auflösungsgeschwindigkeit die Dicke der adsorbierten Schicht berechnen. So fand E. BRUNNER (l. c.) bei seinen Versuchen für δ Werte zwischen 20 und 50 μ, C. L. WAGNER[1]) bei der Auflösung von Halogeniden und Sulfaten ein- und zweiwertiger Metalle Zahlen zwischen 22 und 44 μ. Dagegen berechnet LEBRUN für δ beim Natriumnitrat die auffallend hohen Werte von 126 und 134 μ. Jedenfalls geht aus diesen Zahlen die Größenordnung der Dicke der adsorbierten Schicht hervor.

Natürlich gelten die Berechnungen nach der Diffusionsformel nur, wenn die Lösung mit Ausnahme der adhärierenden Oberflächenschicht homogen ist, was durch ein genügend intensives Rühren erreicht wird. Andernfalls bildet sich bei der Auflösung ein Gebiet größerer Konzentration rund um den Kristall und beim Wachstum ein sogenannter Kristallisationshof mit nur geringer oder fehlender Übersättigung[2]). Dieser Kristallisationshof darf mit der adsorbierten Oberflächenschicht keineswegs verwechselt werden.

Der beste Beweis, daß bei der Stoffübertragung vom Kristall zur Lösung die Diffusion durch eine Flüssigkeitsschicht von abweichender Beschaffenheit und nicht der Auflösungsvorgang selbst den Zeitaufwand bedingt, liegt darin, daß die Auflösung einer stark mit Ätzfiguren bedeckten und dadurch erheblich vergrößerten Oberfläche ebenso schnell verläuft wie die der anfänglichen glatte Flächen (BRUNER und TOLLOCZKO).

Die oben (S. 436) betonte Verschiedenheit der Adsorption auf verschiedenen Kristallflächen macht es verständlich, daß ein Kristall nach verschiedenen Richtungen in recht ungleichem Maße von der untersättigten Lösung angegriffen wird.

Untersuchungen über diesen Gegenstand sind zahlreich. So fand ST. TOLLOCZKO[3]) für die Auflösungsgeschwindigkeit der Flächen (010), (110) und (111) des Gipses unabhängig von der Rührgeschwindigkeit das Verhältnis

$$v_{010} : v_{110} : v_{111} = 1 : 1{,}76 : 1{,}88,$$

LEBRUN (s. vorige S. 438) für Quarzplatten[4]) in wässeriger Flußsäure mit 20,17 g HF auf 100 ccm Lösung

---

[1]) C. L. WAGNER, Zeitschr. f. Phys. Ch. 1910, **71**, 434.

[2]) Der Kristallisationshof ist unmittelbar mikroskopisch sichtbar bei manchen Pechsteinen (von Arran) und Vitrophyren, wo die Starrheit des Glases eine Homogenisierung durch Konvektion ausschließt (dunkle Höfe um helle Einsprenglinge und helle Höfe um dunkle Einsprenglinge). Über die Rolle der Diffusion s. auch R. E. LIESEGANG, Geolog. Diffus. 1913, 21 ff.

[3]) ST. TOLLOCZKO und TOKARSKI, Anz. d. Ak. d. Wiss. Krakau, 1910 A, 209.

[4]) Vergl. O. MÜGGE, Festschr. f. H. ROSENBUSCH, 1906, S. 96. Interessant ist die Angabe von A. GAUTIER und P. CLAUSMANN (Compt. rend. **157**, 1913, 176), daß die chemische Lösungswirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff auf einzelne Kristallflächen des Quarzes völlig andersartig verläuft.

auf	(0001)	18,76	mg	pro	Tag	pro qcm
	$(11\bar{2}0)$	4,37	„	„	„	„ „
	$(10\bar{1}0)$	4,41	„	„	„	„ „
	$(10\bar{1}1)$	3,7	„	„	„	„ „
Geschmolzenes SiO_2		70,0	„	„	„	„ „

Die Anisotropie der Lösungsgeschwindigkeit läßt sich nach F. RINNE[1]) leicht an einem kreisrund geschnittenen Spaltblatt von Gips demonstrieren: legt man das $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm dicke Blatt auf einige Stunden in verdünnte Salzsäure, so nimmt es eine ungefähr elliptische Gestalt an. Über derartige Lösungskörper, die aus Kristallen oder geschliffenen Kristallkugeln und dergl. in ungesättigter Lösung entstehen, liegt eine ausgedehnte Literatur vor, die sich aber hauptsächlich auf Beobachtungen von Einzelfällen, nicht auf allgemeine Gesetzmäßigkeiten bezieht. A. JOHNSEN[2]) hat eine quantitative Formulierung der sich beim Auflösen anisotroper Materie abspielenden Vorgänge versucht; seine Theorie berührt jedoch die physikalisch-chemische Seite der Frage nicht und soll daher an dieser Stelle nicht näher erörtert werden.

In engem Zusammenhang mit der Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit steht auch diejenige der Zerstäubungs-(„Verwitterungs-")Geschwindigkeit von kristallhaltigen Salzen.

Als Beispiel erwähnen wir die Angabe von R. SCHENCK[3]) über die Wasserabgabe pro cm^2 der Flächen (111), (100) und (110) des Kalialauns. Die Zerstäubungsgeschwindigkeiten zeigten bei 35,1° das folgende Verhältnis

$$V_{111} : V_{100} : V_{110} = 1 : 1{,}27 : 1{,}60.$$

6. Die angeblichen Löslichkeitsunterschiede verschiedener Kristallflächen

Ausgehend von der irrtümlichen Voraussetzung, daß die Größe c_0 in der Diffusionsformel (1) S. 438 der Konzentration der gesättigten Lösung, also ohne Rücksicht auf die adsorbierte Schicht, entspricht, hat man vielfach gemeint, daß die verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Kristallflächen auch eine verschiedene Löslichkeit dieser Flächen bedingt. Dann könnten aber die von verschiedenen einfachen Formen begrenzten Kristalle, wie sie meist vorkommen, mit einer Lösung niemals im Gleichgewicht sein, monokline oder trikline Kristalle, bei denen keine einfache Form den Raum allseitig begrenzt (sog. offene Formen), wären als Gleichgewichtsbildungen überhaupt unmöglich[4]). Offenbar ist diese Annahme mit dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz im Widerspruch. Wir können als sicher annehmen, daß ein von physikalisch verschiedenen Flächen begrenzter Kristall mit einer einzigen gesättigten Lösung im Gleichgewichte ist, daß aber die auf ungleichen Flächen adsorbierte Flüssigkeits-

[1]) F. RINNE, Zentralbl. f. Min. 1904, 116.

[2]) A. JOHNSEN, Wachstum und Auflösung der Kristalle, Leipzig 1910. Siehe besonders auch die S. 435 erwähnte Schrift von R. GROSS (1918).

[3]) R. SCHENCK, Zentralbl. f. Min. 1900, 317.

[4]) F. POCKELS, Zentralbl. f. Min. 1906, 664. A. BERTHOUD, Journ. de Chim. phys. 1912, **10**, 624.

schicht, sowie die durch Kapillarkräfte veränderte Oberfläche des Kristalls, Unterschiede aufweist. Durch die letzteren Verschiedenheiten wird die Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit verursacht.

Nach den Versuchen von A. RITZEL[1]) über die Auflösungsgeschwindigkeit von Steinsalz in rein wässriger und harnstoffhaltiger Lösung schien es, als ob ziemlich erhebliche Löslichkeitsunterschiede für Würfel- und Oktaederflächen beständen. So gibt RITZEL Unterschiede von 0,34 und 0,42% für die Löslichkeit dieser Flächen bei einem Harnstoffgehalt von 23 bezw. 28 g in 100 ccm Lösung an. Die genaue Nachprüfung dieser Versuche durch LE BLANC und v. ELISSAFOFF[2]) zeigte aber, daß die Angaben von RITZEL wenigstens um das Zehnfache zu hoch gegriffen sind und daß an makroskopischen Kristallen[3]) wohl gar kein Unterschied der Löslichkeit der beiden Flächen besteht, d. h. daß Kristalle, die nur mit den Flächen (100) oder (111) die Lösung berühren, in derselben gesättigten Lösung unbegrenzt lange verbleiben können, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch W. POPPE[4]) bei seinen Untersuchungen über die Auflösung von Natriumchlorid- und von Natriumchloratkristallen. Vor allem hat auch P. VALETON[5]) sich mit der Frage eingehend beschäftigt und fand beim Alaun keinerlei Löslichkeitsunterschiede nach verschiedenen Richtungen.

7. Kristallographischer Abbau durch Auflösung

Während bei den meisten Stoffen die Auflösung (mit oder ohne chemische Veränderung) derart geschieht, daß der feste Stoff schichtweise abgetragen wird und im übrigen unverändert bleibt, sind auch Fälle bekannt geworden, daß aus einem Kristall chemische Bestandteile herausgelöst werden können und der Rest gewissermaßen als Gerüst seine kristallographisch-einheitliche Natur beibehält. Vor allem F. RINNE[6]) und seine Schüler haben diesen „kristallographisch-chemischen Abbau“ eingehend untersucht. Schon auf S. 400f. wurde erwähnt, daß die Zeolithe durch Reaktionen dieser Art ausgezeichnet sind. Im übrigen sind es besonders stark blättrig spaltbare Mineralien

[1]) A. RITZEL, Zeitschr. f. Kristall. 1911, **49**, 152.

[2]) M. LE BLANC und G. v. ELISSAFOFF, Ber. der Math. phys. Kl. der Sächs. Ges. d. Wiss. 1913, **65**, 199.

[3]) Daß auch im Sinne der thermodynamischen Theorie von W. GIBBS der Einfluß der Oberflächenenergie auf das Gleichgewicht, d. h. auf die Löslichkeit bei größeren Kristallen vernachlässigt werden kann, zeigte V. VALETON (l. c. S. 39). Bei sehr geringer Korngröße aber ist tatsächlich die Löslichkeit eine erhöhte, wie dies bereits HULETT gezeigt hat (s. S. 392).

[4]) W. POPPE, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1914, Beil. Bd. **38**, 363; s. a. W. SCHNORR, Zeitschr. f. Kryst. **54**, 1914, 289. Harnstoffgehalt von NaCl-Lösungen bewirkt nicht allein beim Wachstum, sondern auch bei der Auflösung eine Beeinflussung der äußeren Form des Auflösungs- und Endkörpers.

[5]) P. VALETON, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig **67**, I, 1915, 1—59.

[6]) Vgl. die Zusammenstellung von F. RINNE, Fortschritte der Min. usw. **3**, 1913, 159, wo auch die frühere Literatur angegeben ist. Ferner die kleine Schrift: Die Kristalle als Vorbilder des feinbaul. Wesens der Materie, Berlin 1921, bes. S. 72—82.

(Koenenit[1]), Brucit[2]), Biotit[3]), Chlorit[4]), Anomit[4])), die durch die Einwirkung von Wasser, Säuren, Salzlösungen oder durch einfachen Wasserverlust beim Erhitzen einen kristallographisch-chemischen Abbau erleiden.

Bei den Zeolithen hat man die einzelnen Etappen des Vorgangs in vielen Fällen genau untersucht, bei den übrigen z. T. gesteinsbildend wichtigen Mineralen dieser Eigenart ist die Erforschung des Vorgangs in Einzelheiten noch weniger weit vorgeschritten. Besonders von der Feststellung der inneren Kristallstruktur mittels der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen ist hier manche Aufklärung zu erwarten.

II. Kalkstein und Dolomit

Die Bildung des Kalksteins aus dem im Meer- oder Süßwasser gelösten Calciumkarbonat auf organischem Wege ist mehr ein physiologisches als ein physikalisch-chemisches Problem. In letztgenannter Hinsicht kommt besonders die Löslichkeit des $CaCO_3$ in reinem Wasser, in der Gegenwart von Lösungsgenossen und in kohlensäurehaltigem Wasser in Betracht. Diese Fragen sind S. 388 und 410ff. berührt. Aus dem Fehlen von Kalk in den heutigen Tiefseesedimenten hat man weiterhin eine Löslichkeitserhöhung des $CaCO_3$ durch Druck geschlossen, wodurch die absinkenden Kalkspatteile in tieferen Wasserschichten wieder aufgelöst werden. Der experimentelle Beweis für diese Annahme fehlt noch.

1. Die verschiedenen Modifikationen des Calciumkarbonates[5])

Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ist der Calcit die stabile Form des Calciumkarbonats; Aragonit und eine als μ-$CaCO_3$ bezeichnete Modifikation, sowie das Hydrat $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ stellen Phasen geringerer Beständigkeit dar, während die als Vaterit bezeichnete Form mit porösem Calcit identisch ist, Conchit und Ktypeit poröse Ausbildungsformen des Aragonit sind, endlich der Lublinit eine besondere Spielart des Kalkspates darstellt.

Zur Identifikation der verschiedenen Modifikationen dienen optische und kristallographische Kriterien: nach dem Erhitzen der Präparate auf 500—600° kann man Rückschlüsse auf die Stabilität der jeweils vorliegenden Präparate machen, weil nämlich alsdann nur der Calcit keine Veränderung erfährt, Aragonit und μ-$CaCO_3$ dagegen in Calcit übergehen. Die bekannte Meigensche Kobaltnitrat-Reaktion zur Diagnose

[1]) F. Rinne, Zentralbl. f. Min. 1902, 493.

[2]) O. Westphal, Dissert. Leipzig 1913.

[3]) F. Rinne, Ber. d. Math. Phys. Kl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 1911, **63**, 441. O. Dreibrodt, Diss. Leipzig 1912, S. 39ff. (Baueritisierung).

[4]) F. Malt, Dissert. Leipzig 1913.

[5]) Siehe dazu die ausführliche Arbeit von J. Johnston, H. E. Merwin und E. D. Williamson, Amer. Journ. of Sc. [4] **41**, 1916, 473—512.

der Calciumkarbonate hat nur beschränkte Anwendbarkeit, so ist z. B. das μ-$CaCO_3$ nach ihr nicht vom Aragonit zu unterscheiden. Auch die Eisensulfatreaktion ist in der Farbe der Produkte abhängig von dem CO_3''-Gehalt der Lösungen, was auch von der THUGUTTschen und NIEDERSTEDTschen Reaktion gilt. Alle diese Reaktionen versagen mehr oder minder an sehr feinkörnigen Präparaten.

Calcit (β-$CaCO_3$) ist bei gewöhnlichen Temperaturen am wenigsten löslich; von 400° ab gehen alle andern Formen in Calcit über. Bei 970° ist eine reversible Umwandlung des β-$CaCO_3$ in eine α-Modifikation bemerkenswert (vgl. Abschn. F). Calcit entsteht bei langsamer Sedimentation aus Lösungen; das Hexahydrat $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ geht sehr schnell in seinem Kristallwasser schon bei Zimmertemperatur in rhomboedrischen Calcit über.

Aragonit. Die Bildungsbedingungen des Aragonits waren noch nicht genügend in ihrer Abhängigkeit von spezifischen Faktoren bislang ermittelt. Man wußte nur, daß er in heißen Lösungen in der Nähe von 100° abgeschieden wird, oder in Gegenwart eines Salzes eines Metalles, das ein mit Aragonit isomorphes Karbonat bildet (z. B. Pb, Ba und Sr). Ältere Versuche von WARTH, MEIGEN, LINCK u. a. über den Einfluß von Lösungsgenossen[1]) erscheinen jedoch fraglich, weil bei ihnen nicht optische, sondern nur chemische Kriterien zur Bestimmung der als Aragonit gedeuteten Produkte verwendet wurden. Auch die Vermutung von LINCK, CORNU und VETTER sowie von PEINE, daß die Gegenwart von $Mg^{··}$ und $NH_4^{·}$ die Bildung des Aragonits begünstige, kann JOHNSTON nicht bestätigen. Endlich ist die Annahme, daß unterhalb 30° Calcit, oberhalb 30° Aragonit entstünde, unbegründet. JOHNSTON c. s. erhielt gut kristallisierten Aragonit bei 85—90° durch Fällung äquivalenter (0,1—0,2 n) Lösungen von $CaCl_2$ und K_2CO_3. Fällt man $CaCO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung, die zuerst ein isomorphes Karbonat sedimentierte, so scheidet sich der Aragonit um die Kristallkerne jenes Karbonates aus, z. B. in paralleler Umwachsung um $PbCO_3$. Sorgt man nicht genügend dafür, daß das Bleikarbonat *vor* dem Calciumkarbonat ausfällt, so erhält man Calcitniederschläge auf dem Cerussit. Bei 80—90° ist indessen diese Impfung nicht erforderlich. Bei 60° erhält man ein Gemenge von Aragonit mit μ-$CaCO_3$. Bei niederen Temperaturen entsteht μ-$CaCO_3$ mit Calcit, außer wenn SO_4''-Ion zugegen ist, in welchem Falle ein sulfathaltiger Aragonit ausgeschieden wird, der klare Kristalle bildet und 1,2—1,4 % $CaSO_4$ enthält. Bei der Umwandlung dieser Kristalle entsteht ein Calcit mit trübenden Einschlüssen. Aragonit bildet also mit $CaSO_4$ Mischkristalle; dadurch wird die Lös-

[1]) Vergl. die ausführliche Literaturübersicht in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie 1911, Bd. I, S. 346f.

lichkeit des Aragonits so weit herabgemindert, daß man in SO_4''-haltigen Lösungen sogar bei 19° Aragonit in faseriger Form erhält[1]), dessen Brechungsindizes bis 1,51 und 1,65 sinken.

Die Umwandlung des Aragonits in Calcit geht bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100° nur sehr langsam vor sich. Man kann daher Aragonit auf großen Calcitkristallen aufgewachsen finden, ohne daß eine Keimwirkung des letzteren zu bemerken ist: auf feinpulvrigem Calcit ist indessen ein Aragonitniederschlag nicht so beständig; denn alsdann beschleunigt die Anwesenheit der Kalkspat-Keime die Umwandlung sehr wesentlich.

μ-$CaCO_3$. Bei Versuchen um 25° enthält gelegentlich der $CaCO_3$-Niederschlag eine kleine Menge schuppiger Aggregate und hexagonaler Tafeln, die von der Hauptmenge des Produktes im Typus abweichen; ein Brechungsindex ist = 1,56, das chemische Verhalten gleicht dem des Aragonits. Bessere Kristalle ergaben sich bei 60°, mit Aragonit vermengt. Eine Hauptbedingung der Bildung des μ-$CaCO_3$ ist eine wesentliche Übersättigung der Lösung an Calcit und Aragonit, welche stabiler sind. Man hat daher peinlich das Vorhandensein von Keimen dieser Kristallarten sowie Erschütterungen zu vermeiden. Nach der Suspension in einer Flüssigkeit von der Dichte 2,6 gelingt es leicht, μ-$CaCO_3$ von Aragonit zu trennen. Die Dichte des reinen μ-$CaCO_3$ ist 2,54; hexagonale Blättchen und Aggregate, mit Sektorenteilung und $2E = 35—40°$, Achsenebene parallel der äußeren Kante, auch scheinbar einachsige Blättchen mit positivem Charakter ($\omega = 1{,}550 \pm 0{,}005$; $\varepsilon = 1{,}650 + 0{,}005$). Linsenförmige Aggregate des μ-$CaCO_3$ hat schon VATER[2]) beschrieben. Beim Übergang in Calcit bei höherer Temperatur entsteht meistens ein einzelnes Calcit-Kristallkorn. In Berührung mit wässeriger Lösung geht die Umwandlung verhältnismäßig rasch vor sich. Unzweifelhaft hat PEINE dieselbe Form beobachtet, verwechselte sie indes mit Aragonit durch Anwendung von wenig verläßlichen Farbreaktionen.

Von anderen angeblichen Modifikationen des Calciumkarbonats seien genannt:

Vaterit. VATER hat Diffusionsversuche in Gegenwart einer alkalischen Lösung mit Baryumgehalt unternommen; er erhielt kuglig-faserige Aggregate von der Dichte 2,54 mit etwas Baryumgehalt; JOHNSTON c. s. stellte diese ebenfalls aus magnesiumhaltiger Lösung dar. An sphärischen Aggregaten fand derselbe Partikeln mit gerader Auslöschung, negativer Längsrichtung, $\gamma = 1{,}62$, $\alpha = 1{,}47$, Dichte 2,51. Eine chemische Untersuchung ergab die Anwesenheit von 4% Wasser und 1% KOH. Selbst beim Erhitzen auf 700° ändert sich das Aussehen der Aggregate nicht; dies spricht unzweifelhaft dafür, daß die Vateritaggregate nichts anderes als poröser kristalliner Calcit mit

[1]) Diese Tatsache ist besonders bei der Abscheidung des kohlensauren Kalkes aus Meerwasser und aus Bittersalzquellen wichtig. J. PEINE (Dissert. Jena 1913) hatte die aragonitbildende Wirkung der Meerwassersalze (Magnesiumsulfat) und des Ammoniumkarbonates betont.

[2]) H. VATER, Zeitschr. f. Krist. 27, 1896, 486.

viel Wasser (10 Vol.-%) dazwischen sind. In kleinen offenbar dichten Sphärolithen war überdies ω des Calcits einwandsfrei bestimmt worden.

Ktypeit. LACROIX beschrieb eine positive Form des $CaCO_3$ in Pisolithen als besondere Modifikation Ktypeit. Eine Erklärung der Pisolithe gab SORBY durch die Annahme, daß Aragonitkristalle sich tangential um die Kugeln gruppierten. Es ist möglich, daß μ-$CaCO_3$ in den Pisolithen aggregiert ist, doch müßte dann die Doppelbrechung derselben höher sein (0,100 statt 0,020). Eine einwandfreie Erklärung der Pisolithe wird daher vorläufig noch nicht gegeben.

Conchit ist identisch mit Aragonit[1]).

Lublinit[2]). Filzige Aggregate feinster Nädelchen mit sehr schiefer Auslöschung. E. QUERCIGH[3]) hatte bereits die Annahme ausgesprochen, daß der Lublinit nichts anderes als Calcit[4]) sei mit parallel bestimmten Kanten stark verlängerten Rhomboedern. Die Dichte ist gleich derjenigen des Calcits, desgleichen die Lichtbrechung. Auf 450° erhitzt zeigen die Kristalle keine Umlagerung, die MEIGENsche Reaktion ist diejenige des Calcits. QUERCIGH sowie JOHNSTON c. s. halten also Lublinit und Calcit für identisch.

Amorphes Calciumcarbonat. Vermengt man konzentrierte Lösungen von $CaCl_2$ und Na_2CO_3, so erhält man gelatinöse isotrope Niederschläge mit dem Brechungsindex 1,51—1,53. Es ist auch nach den Untersuchungen von VON WEIMARN, der kontinuierlich alle Übergänge von grobkristallinem bis amikronischem Baryumsulfat darstellte, nicht zu bezweifeln, daß ein amorphes Calciumkarbonat mit bestimmten isotropen Eigenschaften existiert. Interessante Angaben über die Rolle gallertartigen und vateritartigen Calciumkarbonats bei der Diagenese von Sedimenten (vergl. S. 423) und bei der Achatbildung machte O. M. REIS[5]).

Das Hexahydrat $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ entsteht aus Lösungen mit KOH unterhalb 20° als monoklines Kristallpulver, das bei 150° sein Wasser verliert. Basale Blättchen oder gerade Prismen: $2E = 72° \pm 3°$. $110 : \bar{1}10 = 89°$. $\alpha = 1{,}460$; $\beta = 1{,}535$; $\gamma = 1{,}545$. $c : \gamma = 17° \pm 2°$ im stumpfen Winkel β für gelbes Licht, deutliche Bisektricendispersion; negativer Charakter; Achsenebene // (010). In Benzol, Äther oder Nelkenöl aufbewahrt verwandeln sich die Kristallaggregate in kurzer Zeit bei Zimmertemperatur in Calcit, während einzelne Kristalle in Nelkenöl sich monatelang halten. Das Hexahydrat ist bei allen Temperaturen oberhalb 0° unbeständig. Unter den Bildungsverhältnissen der Natur ist es sehr leicht denkbar, daß es in sehr übersättigten $CaCO_3$-Lösungen gebildet werden kann.

Die nachfolgende Tabelle (siehe S. 446) gibt noch eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen des Calciumkarbonates.

Die Bestimmung der Löslichkeit[6]) der einzelnen Formen ist ungenügend definiert, solange man nicht die Konzentration der freien Kohlensäure in der Lösung oder den Partialdruck derselben in der Atmosphäre kennt, welche mit der Lösung in Berührung war. Es

---

[1]) Vergl. R. BRAUNS, Centralbl. f. Min. **1901**, 134.

[2]) Vergl. R. LANG, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **38**, 1914, 121.

[3]) E. QUERCIGH, Rivista Min. Crist. Ital. **41**, 1916, 35—94.

[4]) S. a. O. MÜGGE, Zentr.-Bl. f. Min. **1914**, 673. Eine Entgegnung von R. LANG s. Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 298.

[5]) O. M. REIS, Zentr.-Bl. f. Min. **1920**, 237—243.

[6]) Die bisher vorhandenen Daten über die Löslichkeit des Calciumkarbonates sind in der Arbeit Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1915, 2001 und **38**, 1916, Maiheft, zusammengestellt. Siehe a. R. WELLS, Journ. Wash. Acad. Sc. **5**, 1915, 617—622.

Modifikation	Ausbildungsform	Kristallsystem	Optischer Charakter	γ	α	Dichte	Bemerkungen
Calcit	künstliche Kristalle	Trigonal	negativ	1,658	1,486	2,71	
„	Isländische Kristalle	„	„	1,658	1,486	2,713	nach GOLDSCHMIDT
„	sphärisch (Vaterit)	„	„	1,585 —1,64	1,455 —1,47	2,51 u. höher	enthält Wasser
Aragonit	künstlich, rein	Rhombisch	negativ	1,682	1,527	2,88	
„	natürlich	„	„	1,673 bis 1,650	1,520 bis 1,510		Lichtbrechung u. Dichte wechselnd
„	aus SO_4''-haltiger Lösung	„	„				
μ-$CaCO_3$	künstlich	Hexagonal	positiv	1,650	1,550	2,54	
$CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$	künstlich	Monoklin	negativ	1,545	1,460	1,75	Dichte nach VETTER

liegen hier nicht binäre Systeme Karbonat-Wasser vor, sondern ternäre zwischen Oxyd-Kohlensäure und Wasser. Das Produkt $(Ca^{\cdot\cdot}) \cdot (CO_3'')$ ist konstant, die Menge des gelösten $CaCO_3$ wechselt jedoch mit den CO_2-Drucken und der Konzentration anderer Salze in der Lösung. Das Löslichkeitsprodukt des Calcits bei Temperaturen zwischen 0^0 und 30^0 wird durch die Beziehung $\log K = 8{,}087 - 0{,}006\,t$ dargestellt.

Die Stabilitätsverhältnisse. Calcit ist unter allen Verhältnissen die stabilste Form des Calciumkarbonats. Aragonit geht bei 470^0 in wenigen Minuten in Calcit über, bei 425^0 in 90 Minuten, wogegen bei 400^0 auch dreistündiges Erhitzen wenig bewirkt[1]). Bei der Bildung der Umwandlungsparamorphosen von Calcit nach Aragonit[2]) beobachtet man, daß die Orientierung der Aragonitteilchen bei Berührung mit dem neugebildeten Calcit keinen bestimmenden Einfluß auf die Orientierung desselben ausübt. Reiner Aragonit ist auch bei Vorhandensein von Calcitkeimen in Berührung mit Wasser jahrelang beständig; bei höherer Temperatur im Druckrohre erhitzt geht die Umwandlung rascher vor sich.

Ob ein Stabilitätsfeld des Aragonits unter 0^0 und bei hohen Drucken besteht, ist eine offene Frage. Aus WELLS' Untersuchungen könnte man extrapolieren, daß bei etwa -100^0 $SA/S_0 = 1$ wird, es wäre also dort ein enantiotroper Umwandlungspunkt zu erwarten. Versuche von

[1]) S. a. SOSMAN, HOSTETTER, MERWIN, Journ. Washingt. Acad. **5**, 1915, 563.

[2]) Der starke Volumeffekt (8,35 %) bei dieser Umwandlung führt u. a. nach W. A. TARR (Amer. Journ. of Sc. (5) **4**, 1922, 199—213) zur Ausbildung der bekannten „Tutenmergel" (cone-in-cone-) Strukturen.

R. B. Sosman, J. C. Hostetter und H. E. Merwin, bei 400° die Dampfdrucke der Phasen Aragonit und Calcit zu messen, schlugen fehl[1]).

μ-$CaCO_3$ geht bei 410° in 5 Minuten in Calcit über, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ bei Temperaturen über 0°.

Es wäre von Interesse, die Affinität der Reaktion Aragonit —→ Kalkspat von möglichst tiefen Temperaturen ab mittels des Nernstschen Wärmetheorems (S. 81 ff.) festzustellen. Dazu wären genaue Bestimmungen der Umwandlungswärme bei einer beliebigen Temperatur (z. B. durch die Lösungswärme von Kalkspat und Aragonit in Säure bei Zimmertemperatur) und der spezifischen Wärmen bis nahe zum absoluten Nullpunkt notwendig. Über die sehr kleine Umwandlungswärme liegen nur sich wiedersprechende Angaben vor. Auch von Johnston c. s. konnte sie nicht mit Hilfe des von H. E. Boeke[2]) benutzten Kunstgriffes bestimmt werden. Lasschenko[3]) berechnete diese zu 27 cal. pro g, doch sind seine Voraussetzungen fehlerhaft. Die zuverlässigste Schätzung ergibt sich aus Untersuchungen von G. Lindner[4]) über die mittleren spezifischen Wärmen im Intervall von 0—300°.

Temperaturintervall in Celsiusgraden	Mittlere spezifische Wärme c	
	Kalkspat	Aragonit
0—50°	0,1877	
0—100	0,2005	0,2065
0—150	0,2054	
0—200	0,2093	0,2121
0—250	0,2136	
0—300	0,2204	0,2176

J. N. Brönsted[5]) fand als mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 19°

Kalkspat	0,1887
Aragonit	0,1899

Aus den obigen Daten von Lindner ergibt sich, daß die Differenz $c_{Ar.}$—$c_{Kalksp.}$ bei Temperatursteigerung erst positiv, dann negativ ist. Entsprechend steigt die Umwandlungswärme Aragonit —→ Kalkspat zunächst mit der Temperatur an, um nachher wieder zu fallen. Es ist sehr gut möglich, daß die Umwandlungswärme ein- oder sogar zweimal den Nullwert passiert.

Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen liegen erst teilweise vor und zwar geben Nernst und Schwers[6]) für die wahre Molekularwärme von Kalkspat die in folgender Tabelle in Auswahl wiedergegebenen Zahlen an.

Wahre Molekularwärme von Kalkspat nach Nernst und Schwers, von Aragonit nach Günther:

---

[1]) R. B. Sosman, J. C. Hostetter und H. E. Merwin, Journ. Wash. Acad. of Sc. **5**, 1915, 563—569.

[2]) H. E. Boeke, Zeitschr. f. anorg. Ch. **50**, 1906, 249.

[3]) Lasschenko, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **43**, 1911, 793.

[4]) G. Lindner, Sitz.-Ber. d. Phys.-Mediz. Ges. Erlangen **34**, 1902, 217.

[5]) J. N. Brönsted, Zeitschr. f. Elektroch. 1912, **18**, 714.

[6]) W. Nernst und F. Schwers, Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss. Berlin 1914, 366. S. a. P. Günther, Diss. Berlin 1917; Ann. d. Phys. [4] **51**, 1917, 828—846.

Absolute Temp. T	Calcit	T	Aragonit
22,3°	0,996	23,3°	0,231
48,4°	3,464	31,9°	0,520
69,3°	6,298	38,6°	0,967
88,2°	8,683	50,5°	2,228
		56,2°	2,832

Wie zu erwarten war, verschwindet die Molekularwärme bei sehr tiefen Temperaturen fast ganz; sehr bemerkenswert ist der wesentlich langsamere Anstieg der Molekularwärme des Aragonits.

Für die Affinitätsberechnung der Umwandlung Aragonit —→ Kalkspat und die Feststellung einer eventuellen Gleichgewichtstemperatur, wo die Affinität Null beträgt, sind nach der Untersuchung von GÜNTHER (s. u.) auch die spezifischen Wärmen von Aragonit bei tiefen Temperaturen bekannt, es fehlt jedoch noch eine genaue Bestimmung der Umwandlungswärme.

Einen sehr sorgfältigen Versuch zur Bestimmung der Umwandlungswärme aus Löslichkeitsmessungen reiner synthetischer Präparate von Calcit und Aragonit machte H. L. J. BÄCKSTRÖM[1]). Die unter besonderer Berücksichtigung möglichst gleichförmig körniger Ausgangssubstanzen angesetzten Löslichkeitsbestimmungen ergaben eine außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Lösungsgleichgewichts. BÄCKSTRÖM berechnet für die Temperaturabhängigkeit der Affinität der Umwandlung zwischen 25 und 35° + 2,9 cal. pro Grad, als Umwandlungswärme bei 30° C: — 670 ± 100 cal (eine ältere Bestimmung von LECHATELIER ergab — 600 cal). Der daraus resultierende Umwandlungspunkt liegt bei —43 ± 5 °C; demnach müßte der natürliche Aragonit (außer in den allerkältesten Erdregionen) stets eine metastabile Bildung darstellen.

Mit Rücksicht auf den großen Dichteunterschied von Aragonit (S. G. ca. 2,934) und Kalkspat (2,715), zusammen mit einer sehr kleinen Umwandlungswärme, müßte sich eine eventuelle Gleichgewichtstemperatur stark mit dem Druck verschieben. So berechnet BÄCKSTRÖM (s. o.) die Verschiebung des Umwandlungspunktes zu + 1° C bei 40 Atm. Druckzunahme. Ist, wie wir oben sahen, schon an der Erdoberfläche der Aragonit im Gebiete metastabilen Zustandes, so erst recht in größeren Tiefen der Erdrinde und bei höheren Gesteinstemperaturen.

2. Dolomit

Die Existenz einer stöchiometrischen Verbindung Dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ mit dem Molekularverhältnis 1 : 1 der beiden Karbonate geht bislang nur daraus hervor, daß der Dolomit rhomboedrisch-tetartoedrische Symmetrie besitzt im Gegensatz zur rhomboedrisch-hemiedrischen Symmetrie beim Kalkspat und Magnesit. Der frühere RETGERSsche Beweis aus dem nichtadditiven Verhalten der spezifischen Volumina (Dolomit sollte ein kleineres spezifisches Volum haben als $CaCO_3 + MgCO_3$ im Verhältnis 1 : 1) ist durch neuere Untersuchungen von SPANGENBERG (vergl. unten) hinfällig geworden. In Fig. 227 sind die Daten von SPANGENBERG eingezeichnet; die Abweichung des Dolomitpunktes von der Geraden fällt innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen. —

[1]) H. L. J. BÄCKSTRÖM, Zeitschr. f. phys. Ch. **97**, 1921, 179—228.

Über die Fähigkeit des Dolomits zur Mischkristallbildung mit seinen Komponenten sind unsere Kenntnisse noch mangelhaft (vgl. weiter unten S. 452).

Die künstliche Darstellung des Dolomits ist erst in letzter Zeit befriedigend gelungen, obgleich über diesen Gegenstand eine ausgedehnte Literatur vorliegt. K. SPANGENBERG[1]) erhielt auf folgende Weise reinen künstlichen Dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$: Aus gefälltem Calciumkarbonat („Vaterit"), Magnesiumchlorid und Natriumbikarbonat (z. B. 15 g $CaCO_3$, 15 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, 30 g $NaHCO_3$, 200 ccm H_2O) wird bei 180—200° und ca. 50 Atmosphären Kohlensäureüberdruck in einer Autoklave ein Gemenge aus Calcit und Dolomit erhalten, aus dem der Dolomit durch Trennung mittels Kupfernitrat gewonnen werden kann. Die Entfernung des Calcits mit Kupfernitrat geschieht so, daß das Karbonatgemisch etwa 12 Stunden mit einem Überschuß einer $^1/_2$normalen Kupfernitratlösung (2000 ccm) bei Zimmertemperatur geschüttelt wird. Nach dem Kochen mit ammonchloridhaltiger Ammoniaklösung bleibt reinweißer Dolomit zurück. Diese Methode zur Trennung von Dolomit und Kalkspat rührt von O. MAHLER[2]) her.

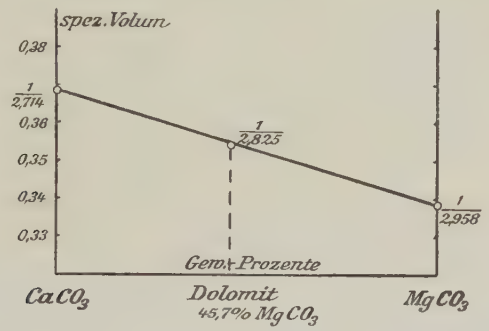


Fig. 227. Spezifisches Volumen des Dolomits im System $CaCO_3$-$MgCO_3$.

Fällt man eine gemischte Lösung von Calcium- und Magnesiumchlorid mit Ammonkarbonat ohne Kohlensäureüberdruck, so bildet sich ein Calciummagnesiumkarbonat in schwach doppelbrechenden Nadeln und Sphärolithen („LINCKs Mischsalz")[3]).

Für den künstlichen Dolomit fand SPANGENBERG das spezifische Gewicht 2,825, für reinen künstlichen Magnesit 2,958. Nimmt man für Kalkspat den Wert 2,714 an, so ergibt sich, daß ein Molekül Dolomit denselben Raum einnimmt, den ein Molekül Kalkspat und ein Molekül Magnesit zusammen beanspruchen (Fig. 227).

Wahrscheinlich kann Dolomit sich kongruent in Wasser auflösen[4]), und es gilt somit (nach SPANGENBERG) von den drei möglichen Löslich-

[1]) K. SPANGENBERG, Zeitschr. f. Krist. 1913, **52**, 529; s. weitere wichtige Versuche bei G. ADOLF, M. PULFRICH und G. LINCK, Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 545—558. M. PULFRICH (Dissert. 1921, Jena) verwendete Ammonsalze als Lösungsgenossen.

[2]) O. MAHLER, Dissert. Freiburg 1906.

[3]) K. SCHMIDT, Dissert. Jena 1913. Dieses Mischsalz geht schon bei geringer Druckerhöhung, je nach dem Magnesiumgehalt, in Dolomit oder in ein Gemenge von Dolomit und Kalkspat über (unveröffentlichte Beobachtung von WEISE).

[4]) Dolomit löst sich als solcher in Säuren auf, d. h. in Lösung wie im Rückstande ist das Verhältnis Ca : Mg = 1 : 1 (cf. K. GRÜNBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 337).

keitsschemata Fig. 228—230 das erste[1]). Die Gleichgewichte stellen sich jedoch nur sehr mangelhaft ein, was besonders daraus hervorgeht, daß bei künstlichen Darstellungen unter verschiedenen Bedingungen oft Kalkspat (oder Aragonit), Dolomit und Magnesit nebeneinander entstehen. Eine stabile Paragenese dieser Art wäre schon nach der Phasenregel in einem wechselnden Temperatur- und Druckgebiet ausgeschlossen. —

Auch die Entstehung von Dolomit in der Natur ist vielfach Gegenstand experimenteller Forschungen gewesen[2]). Wenn auch ein gelegentliches direktes Ausfallen von Dolomit aus kalk- und magnesiumhaltigen Lösungen wahrscheinlich ist, so führt doch die geologische Beobachtung zur Überzeugung, daß die Hauptmenge des Dolomitgesteins durch metasomatische Veränderung von Kalkstein unter dem Einfluß magnesiumhaltiger Lösungen entstanden ist[3]). Eine wichtige Stütze findet diese Annahme in der Tatsache, daß Dolomit-

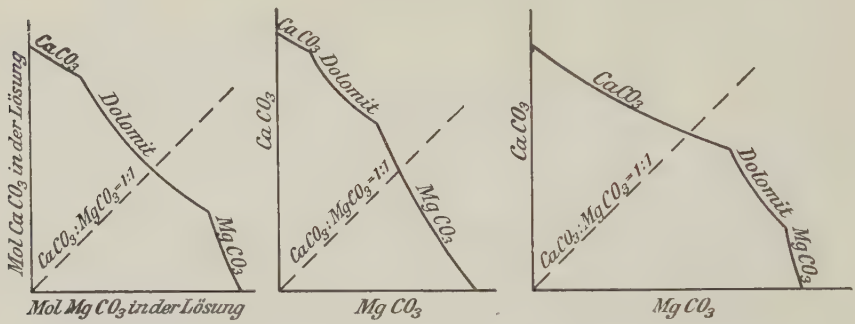


Fig. 228—230. Schemata möglicher Typen des Dolomitdiagramms.

gesteine in den älteren geologischen Formationen häufig, in den jungen Formationen dagegen seltener sind[4]).

Wertvoll sind neuere experimentelle Untersuchungen von E. W. Skeats[5]). Während $CaCO_3$ in CO_2-haltigem Wasser bei Atmosphärendruck löslicher ist als $MgCO_3$, ergaben sich bei Drucken über 5 Atmosphären die umgekehrten Verhältnisse. Infolgedessen müssen sich bei Drucken zwischen 1 und 4 Atmosphären etwa die beiden Karbonate in CO_2-haltigem Wasser

[1]) Bestätigende Beobachtungen durch F. Tućan, Anz. d. 5. böhm. Naturf.- und Ärztetages 1914, 328.

[2]) S. dazu H. Leitmeier, Tscherm. Min. Mitt. **33**, 1915, 532—547.

[3]) S. dazu z. B. die Beobachtungen von F. M. Behr, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **67**, 1915, 1—46. Nach Spangenberg (s. o.) ist die Durchtränkung von Kalken mit Magnesiumbikarbonatlösungen bei Gegenwart freier Kohlensäure und Ammoniumsalzen unter mäßigem Überdruck und mäßiger Temperatursteigerung in Analogie zu seinen und Pulfrichs Versuchen zur natürlichen Dolomitbildung vorauszusetzen.

[4]) Allerdings könnte man diesen Unterschied auch durch eine allmähliche Änderung der Zusammensetzung des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte erklären.

[5]) E. W. Skeats, Amer. Journ. of Sc. [4], **45**, 1918, 185—200.

gleich stark auflösen, und die erste Voraussetzung der Bildung des Doppelsalzes Dolomit ist gegeben. Einem solchen Druck entspricht eine nicht allzu große Meerestiefe, also in den unteren Teilen der Korallenriffe. Andererseits ergaben experimentelle Studien von F. M. VAN TUYL[1]), daß eine direkte Einwirkung von $MgCl_2$-Lösungen auf Aragonitpulver unter Bildung von Dolomit nicht eintritt, selbst nach jahrelangem Stehen. Jedenfalls ist nach SKEATS die Anahme metasomatischer Verdrängungsprozesse bei der Bildung des Dolomits allein mit den Tatsachen vereinbar. Die feinkörnigen Kalkgesteine werden zuerst dolomitisiert, dann die aus Aragonit bestehenden Organismenreste, zuletzt der Calcit. Die Bildung des Dolomits in den seichten Meergebieten wird durch Bohrergebnisse auf Funafuti bestätigt (zugleich eine Bestätigung der DARWINschen Theorie der Entstehung von Atollen und Korallenriffen).

Es fehlt vor allem aber noch eine Gleichgewichtsuntersuchung auf streng physikalisch-chemischer Grundlage. Deshalb möge hier nur auf die Zusammenstellung über die historische Entwicklung und den heutigen Stand dieser Frage von F. W. PFAFF[2]), W. MEIGEN[3]), G. LINCK[4]), H. LEITMEIER[4]) u. a. verwiesen werden.

3. Mischkristalle der Karbonate von Ca, Mg, Fe und Mn

In der Natur kommen die rhomboedrischen Karbonate nur selten rein vor, vielmehr sind oft mehrere der Metalle Calcium, Magnesium[5]), Eisen, Mangan (untergeordnet auch Zink) in den anscheinend einheitlichen Mineralien enthalten. Über die Gesetzmäßigkeiten der Mischkristallbildung innerhalb dieser Gruppe liegen schon einige synthetische Untersuchungen vor, die hauptsächlich von G. LINCK und seinen Schülern[6]) ausgeführt wurden.

---

[1]) F. M. VAN TUYL, Amer. Journ. of Sc. [4], **42**, 1916, 249—260.

[2]) F. W. PFAFF, Neues Jahrb. f. Min. 1907, Beil.-Bd. **23**, 529.

[3]) W. MEIGEN, Geol. Rundschau 1910, **1**, 122.

[4]) G. LINCK und H. LEITMEIER in DOELTERS Handb. d. Mineralch. 1911, Bd. I. Über den Einfluß kolloidaler Dispersoide auf die Dolomitbildung siehe C. GÖTZ, Geol. Rundsch. **12**, 1921, 138—150; s. a. R. C. WALLACE, Compt. rend. Congr. Géol. Internat., Canada 1913, 875—884. Wichtige Beiträge zur Frage der Dolomitbildung brachten auch F. W. CLARKE und W. C. WHEELER, Proceed. Nat. Acad. Sc. Wash. 1915, 552—556 durch analytische Studien an Korallen.

[5]) Über die Bildung des Magnesits herrscht noch keine Klarheit, und experimentelle Untersuchungen darüber stehen noch aus. Vgl. die Diskussion zwischen H. LEITMEIER (N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **40**, 1916, 655—700; Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 446—454) und K. A. REDLICH (Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 52—54; Fortschr. d. Min. **4**, 1914, 10ff.).

[6]) G. LINCK, Monatsber. d. D. geol. Ges. 1909, 230. W. DIESEL, Zeitschr. f. Krist. 1911, **49**, 250. K. GRÜNBERG, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1913, **80**, 337.

Calcium- und Magnesiumkarbonat bilden Mischsalze in Form des Vaterits, deren Magnesiumgehalt ohne Anwendung eines CO_2-Überdrucks nicht ganz das Molekularverhältnis $CaCO_3 : MgCO_3 = 1 : 1$ erreicht, während bei Anwendung von Überdruck der Magnesiumgehalt dieses Verhältnis übersteigen kann. Das spezifische Gewicht wechselt zwischen 2,55 und 2,85 je nach dem Magnesiumgehalt. Trocken sind die Mischkristalle sehr beständig, sie halten eine Erwärmung an der Luft auf 120° ohne Zerfall aus. In einer Lösung von Ammonchlorid und Natriumchlorid bei mäßig erhöhtem Druck zerfällt das Mischsalz dagegen schon bei etwa 90° in Dolomit und Kalkspat.

Aragonit nimmt keine merklichen Mengen von $MgCO_3$ in fester Lösung auf.

Kalkspat löst Magnesiumkarbonat nur in geringer Menge. Die beste Auskunft hierüber geben die Analysen von sorgfältig gereinigten Kalkspatkristallen, die auf Dolomit aufgewachsen waren und deshalb wohl als an $MgCO_3$ gesättigt betrachtet werden können. Derartige Analysen von Foote und Bradley[1]) ergaben, daß Kalkspat höchstens ca. 1 Gew.-% $MgCO_3$ in fester Lösung aufnehmen kann.

Calciumkarbonat bildet mit Ferrokarbonat eine lückenlose Reihe von Mischkristallen der Vateritmodifikation. Es existiert somit eine zweite, höchstwahrscheinlich instabile Modifikation des Ferrokarbonats (spez. Gewicht 3,4 gegen 3,8—3,9 bei Eisenspat).

Natürliche Aragonite enthalten immer nur sehr geringe Mengen Eisen und Mangan.

Nach den Analysen natürlicher Vorkommen zu urteilen (vgl. die wertvollen Zusammenstellungen von H. Leitmeier in Doelters Handb. d. Mineralch., Bd. I), scheinen lückenlose Mischkristallreihen zwischen Kalkspat, Eisenspat und Manganspat („Siderite z. T.), und ebenfalls zwischen Magnesit und Eisenspat (Breunnerit, „Braunspäte" z. T.) möglich sein. Bei diesen Analysen ist jedoch auf Homogenität des Materials oft nicht geachtet; auch ist bei den mittleren Gliedern der Reihe nicht bekannt, ob Dolomitsymmetrie oder Kalkspatsymmetrie in den Kristallen vorlag. Die für die Genese der metasomatischen Erzlager wichtige Frage nach der Mischkristallbildung im System der genannten Karbonate könnte entweder synthetisch durch umfangreiche Kristallisationsversuche oder statistisch durch Analysen eines reichhaltigen und sorgfältig auf Homogenität geprüften natürlichen Materials gelöst werden. Der erstgenannte Weg wäre wohl der einfachere und zuverlässigere.

Zwischen Dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, $CaCO_3 \cdot FeCO_3$ und $CaCO_3 \cdot MnCO_3$ liegen in natürlichen Vorkommen Mischkristallreihen vor (Ankerite[2]), deren Ausdehnung sich jedoch aus den oben angegebenen Gründen noch nicht sicher feststellen läßt. In diesen Mischkristallen herrscht somit das Molekularverhältnis $CaCO_3 : (MgCO_3 + FeCO_3 + MnCO_3) = 1 : 1$. Die überraschende Angabe von Foote und Bradley (l. c.), daß homogene Dolomitsubstanz ein Molekularverhältnis $CaCO_3 : (Mg, Fe, Mn)CO_3$ bis 1,492 : 1 aufweisen könne, erfordert wohl eine Bestätigung an einem größeren Zahlenmaterial. Frühere Angaben dieser Art (Rammelsberg u. a.) konnten auf innige Verwachsungen von Ankerit und Calcit zurückgeführt werden (Grünberg l. c.). Auch bei der Ankeritgruppe fehlt noch die synthetische Untersuchung, die allerdings infolge der umständlichen Darstellung des Dolomits manche Schwierigkeiten bieten dürfte[3]).

---

[1]) H. W. Foote und W. M. Bradley, Amer. Journ. of Sc. 1914, **37**, 339.

[2]) Oft wird als Ankerit nur die reine Verbindung $CaCO_3 \cdot FeCO_3$ bezeichnet (so z. B. bei K. A. Redlich, Fortschr. d. Min. **4**, 1914, 40); M. Delgrosso (Atti. R. Accad. d. Sc. Torino **49**, 1914, 1106) bezeichnet in Anlehnung an Boŕicky als Ankerit das Molekül $2\,CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot FeCO_3$.

[3]) Über Gaylussit-Pirssonit und andere Alkali- und Kalkkarbonate s. O. Bütschli, Journ. f. prakt. Ch. **75**, 1907, 556—560; Verhdl. naturhist.-med. Ver. Heidelb. N. F. **8**, 1906, 277—330. Ferner R. Wegscheider und H. Walter, Mon.-Hefte f. Ch. **28**, 1907, 633.

III. Die Salzlagerstätten

1. Einleitung

Meerwasser, das durch Verdunstung[1]) die Hauptmenge des Wassers verloren hat, stellt nach seinem physikalisch-chemischen Charakter eine Lösung einer großen Zahl von wesentlichen und untergeordneten Komponenten dar. Findet Kristallisation durch isotherme Verdunstung des Wassers statt, so gelten ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie bei der magmatischen Erstarrung, und das resultierende Salzgestein wird in seinem allgemeinen Charakter (Stoffverteilung, Struktur) Übereinstimmung mit den Eruptivgesteinen aufweisen. Aus diesem Grunde schließt sich die petrologische Erforschung der Salzlagerstätten sowohl in induktiver wie auch in beschreibender Hinsicht mehr an diejenige der Eruptivgesteine als an die der sonstigen Sedimente an. Mit den letzteren haben die Salzlager den häufigen Schichtenbau gemeinsam, der auf die Dünnflüssigkeit der wässerigen Salzlösungen im Vergleich zum Magma und eine entsprechende leichtere Wirkung der Schwerkraft zurückzuführen ist.

Die mittlere Zusammensetzung der im Meerwasser gelösten Salze (Gesamtmenge ca. 3,5 %) ist nach E. ERDMANN[2]): 30,54 % $Na^{\cdot}$; 1,125 % $K^{\cdot}$; 3,69 % $Mg^{\cdot\cdot}$; 1,18 % $Ca^{\cdot\cdot}$; 55,29 % Cl'; 0,185 % Br'; 7,76 % SO_4''; 0,20 % CO_3''; Summe 99,70 %.

Die Hauptmenge der im Meerwasser gelösten Salze (etwa 80 %) besteht aus Chlornatrium, und es ist daher verständlich, daß Steinsalzablagerungen wiederholt im Laufe der Erdgeschichte und auch an vielen Stellen der Erdoberfläche zur Ausscheidung gekommen sind. Fast jede geologische Periode weist örtlich in ihren Sedimentkomplexen Steinsalzlager auf[3]), und infolge der nicht allzu großen Löslichkeit des Steinsalzes können Steinsalzlager sich auch in nicht ariden Klimazonen (vgl. das Vorkommen von Cardona in Catalonien[4]) und das Salzseengebiet in

[1]) Über die geologische Seite dieser Vorgänge im großen nach der älteren Barrentheorie von OCHSENIUS und der neueren Wüstentheorie von J. WALTHER s. M. RÓZSA, Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 35—41; derselbe, Über den organ. Aufbau der Staßfurter Salzablagerung, Berlin 1914; Kali **7**, 1913, 143, 242, 505. O. KRULL, Kali **13**, 1919, 277—281; 296—304; 317—322.

[2]) E. ERDMANN, Zeitschr. f. angew. Ch. **21**, 1908, 1688.

[3]) Viele Salzlagerstätten von Nordamerika sind silurischen und devonischen Alters, diejenigen von Hallein, Berchtesgaden und dem Salzkammergut gehören den Werfener Schichten der Trias an, das Steinsalz von Wieliczka und das kalisalzführende Steinsalz von Kalusz in Galizien ist tertiär.

[4]) E. KAISER, N. Jahrb. f. Min. **1909**, I, 13. Über die spanischen Kalisalzvorkommnisse bei Suria und Cardona in der Provinz Barcelona s. C. RUBIO und A. MARIN, Bol. del Inst. Geol. de Esp. 1914; ferner E. MACKAY-HERNIOT, Min. Engin. Journ. **105**, 1918, 643f. A. BORN, Zeitschr. f. prakt. Geol. **25**, 1917, 159—163. Diese Vorkommnisse enthalten viel Carnallit und haben Ähnlichkeit mit den Lagerstätten des Südharzgebietes,

Siebenbürgen[1]) lange unmittelbar an der Tagesoberfläche erhalten. — Auch Calciumsulfat (als Gips oder Anhydrit) hat sich häufig infolge seiner geringen Löslichkeit aus verdunstendem Meerwasser abgelagert. Derartige Bildungen tragen durchaus den Charakter der gewöhnlichen, durch Einförmigkeit der Mineralführung gekennzeichneten Sedimentgesteine.

Anders liegen die Verhältnisse bei den mehr untergeordnet im Meerwasser vorhandenen Bestandteilen, vor allem Kalium und Magnesium, die bei genügender Verdampfung als leichtlösliche Chloride oder als sulfatische Salze zur Abscheidung kommen. Nur selten sind die geologischen Faktoren, die für eine ausgedehnte und mächtige Ablagerung dieser Verbindungen herrschen müssen, dauernd wirksam gewesen. Fast nur in der jüngeren Zechsteinzeit und im mittleren Deutschland hat sich, soviel wir wissen, der Prozeß der Kalium- und Magnesiumsalzbildung in großem Maßstabe vollzogen. Auf die geologische Seite der hier vorliegenden Fragen, sowie auch auf die Entstehung der eng umgrenzenden Kalksalzablagerungen der Tertiärzeit im oberen Elsaß werden wir an dieser Stelle nicht eingehen[2]).

Schon im Jahre 1849 machte Usiglio den Kristallisationsvorgang des verdunstenden Meerwassers zum Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Es stellte sich jedoch heraus, daß seine analytische Methode (Verdunstung des Wassers und Feststellung der Bodenkörper) nicht geeignet war, die Gesetze dieser Kristallisation zu ermitteln. Überschreitungen der Gleichgewichtszustände treten auf, verschiedene gleichzeitig ausfallende Salze lassen sich schwer trennen und identifizieren, viele nach dem Naturvorkommen zu erwartende Verbindungen bilden sich überhaupt nicht, usw. Daher haben die Untersuchungen von Usiglio zur Erklärung der Ausscheidungsfolge in den Salzlagerstätten kaum beigetragen. Das Problem mußte in einer grundsätzlich anderen Weise in Angriff genommen werden und zwar ebenso wie bei den

---

sind auch gleicherweise von Salzton und Anhydrit bedeckt. Im Pinta dos Salar, Tarapacá, Chile ist als wichtiges Kalisalz der Glaserit $(K, Na)_2SO_4$ beobachtet (Hoyt S. Gale, ebendort S. 674ff.). Die in Erythrea gefundenen Ablagerungen enthalten fast reinen Sylvin, auch steigen in der Umgegend Quellen mit $MgCl_2$- und $MgBr_2$-Gehalt auf (vgl. M. Giua, Gazz. chim. ital. **48**, II, 1918, 1—8.

[1]) M. Rózsa, Neuere Daten zur Kenntnis der warmen Salzseen. Berlin 1911.

[2]) Allgemeines über die deutschen Kalisalzlagerstätten s. in dem Werke „Deutschlands Kalibergbau", 1907, Halle a. S.; neuere Angaben s. bei F. Frech, Die Naturwiss. **5**, 1917, 229—232, 253—257, besonders in der Monographie von E. Jaenecke, Die Entstehg. d. deutsch. Kalisalzlagerst., Braunschweig 1915; ders., Die Naturwiss. **7**, 1919, 619—625, 636—639. Über die elsässischen Kalisalzlager s. u. a. M. Rózsa, Zeitschr. f. anorg. Ch. **93**, 1915, 137—150; Kali **14**, 1920, 61—70; E. Harbort, Zeitschr. f. prakt. Geol. **21**, 1913, 189—198. Über holländische Funde von Kalisalzen s. C. P. Engel, Zeitschr. f. prakt. Geol. **25**, 1917, 173f.

magmatischen Gesteinsbildungen, nach der synthetischen Methode, wobei zunächst einfache Teilsysteme des ganzen Komplexes in ihren Gleichgewichten unter genau bekannten Umständen der Konzentration und der Temperatur untersucht und dann allmählich die Zahl der Komponenten vermehrt, die äußeren Beziehuugen geändert werden. Nach diesem Verfahren ist es dann schließlich möglich, das Verhalten beim Eintrocknen einer beliebigen Lösung der betreffenden Bestandteile vorauszusehen und so das natürliche Meerwasser als einen Spezialfall zu behandeln. Es war das hervorragende Verdienst von J. H. VAN'T HOFF, das geologische Problem von diesem Standpunkte aus in Angriff genommen und in zwölfjähriger Forschung mit zahlreichen Mitarbeitern auch in großen Zügen gelöst zu haben[1]). Die Vervollständigung dieser klassischen Untersuchung durch die großangelegten Arbeiten von J. D'ANS[2]) verdient auch an dieser Stelle bereits eine besondere Hervorhebung.

2. Die Kristallisation von wässerigen Elektrolyt-Lösungen im elektroneutralen Gleichgewicht

Die Gleichgewichte der Lösungen mit den Bodenkörpern wurden bei den Untersuchungen VAN'T HOFFs durch einfache Methoden ermittelt, die im vorhergehenden z. T. schon erwähnt wurden. Neben der direkten Kristallisation durch isotherme Verdunstung von Lösungen und der optischen Untersuchung der sich ausscheidenden Stoffe kamen zur Anwendung:

1. Löslichkeitsbestimmungen durch Schütteln der Bodenkörper mit der Lösung und chemische Analyse der abfiltrierten Flüssigkeit;

2. Dilatometerbestimmungen, um Reaktionen mittels ihres Volumeneffektes (s. S. 61) festzustellen;

3. Dampfdruckbestimmungen, um durch die relative Messung des Dampfdrucks verschiedener Lösungen oder Hydrate Schlüsse auf deren Stabilität machen zu können. Hierbei gilt die allgemeine Regel, daß das instabile System die größere Löslichkeit und somit den geringeren Wasserdampfdruck besitzt. Weiterhin ist ein Hydrat neben einer Lösung instabil, sobald der Wasserdampfdruck des Hydrats denjenigen der Lösung übersteigt. Das für solche Messnngen zweckmäßige Differentialtensimeter nach BREMER-FROWEIN ist in Fig. 231 abgebildet.

Für absolute Messungen wird die zu untersuchende Mischung in die Kugel a, Phosphorpentoxyd in die Kugel b gefüllt, und darauf der Apparat in horizontaler Lage luftleer gepumpt und zugeschmolzen. Die Sperrflüssigkeit (Quecksilber oder Paraffinöl)

[1]) J. H. VAN 'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905 und 1909. Die ca. 50 Einzelabhandlungen in den Sitzgs.-Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. sind im Jahre 1912 von H. PRECHT und E. COHEN neu herausgegeben worden.

[2]) J. D'ANS, Kali **9**, 1915, Heft 10—17.

stellt sich in dem wiederaufgerichteten Tensimeter allmählich auf den gesuchten Dampfdruck ein. Bei den Chloriden ist das Gleichgewicht bald erreicht, Sulfate — namentlich diejenigen der zweiwertigen Metalle — brauchen dazu längere Zeit, und bei den ebenfalls von VAN'T HOFF in die Untersuchungen einbezogenen Boraten waren meist recht hartnäckige Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung zu überwinden. Bei relativen Messungen mit dem Tensimeter werden die Kugeln a und b mit den zu vergleichenden Messungen beschickt[1]). Durch Einstellen des Tensimeters in einen Thermostaten lassen sich die Bestimmungen bei beliebiger konstanter Temperatur ausführen.

Für die Kristallisation eines einfachen Salzes aus seiner gesättigten wässerigen Lösung gilt bei isothermer Verdunstung und Abkühlung auch das bereits auf S. 85 ff. schon über die Zweistoffsysteme allgemein Ausgeführte. Der Schmelzpunkt des Eises wird durch die Beimengung eines Salzes stets herabgesetzt, bis bei einer bestimmten Konzentration und einer bestimmten Temperatur die gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Salz die Kristallisation eutektisch zu Ende gehen läßt. Solche Eutektika aus Salz und Eis hatte man früher fälschlicherweise ihrer konstanten Zusammensetzung wegen für chemische Verbindungen gehalten und deshalb Kryohydrate genannt. Diese Bezeichnung hat sich speziell für die Systeme Salz-Wasser erhalten und kann unbedenklich beibehalten werden, wenn man immer das S. 88 ff. über die Eigenschaften des Eutektikums Gesagte im Auge behält[2]).

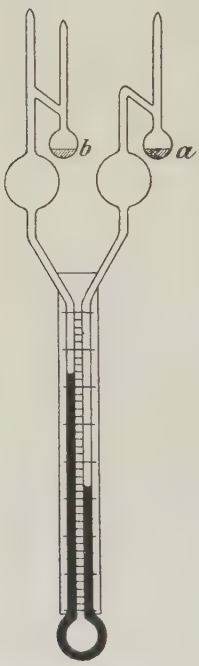


Fig. 231. Differentialtensimeter (nach BREMER-FROWEIN).

Für die Bildung von Hydraten gilt gleichfalls das früher über die Bildung von Verbindungen Gesagte (S. 93 ff.); man kennt sowohl kongruent wie inkongruent schmelzende Hydrate (z. B. ist $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ kongruent, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ inkongruent schmelzbar). Im Zustandsdiagramm eines Systems Salz-Wasser, in dem Hydrate auftreten, werden daher eigene Sättigungskurven für jede Kristallart, mit offenem oder verdecktem Temperatur-Maximum einzutragen sein, und der etwaige Übergang von einer Hydratstufe zu einer anderen entspricht einer bei konstanter Temperatur in einem Übergangspunkt verlaufenden Reaktion (vergl. S. 115 und Fig. 48).

---

[1]) Für Übungszwecke eignet sich das Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ mit etwas gesättigter Lösung, in a, gegen Glaubersalz + Na_2SO_4, in b. Bei Zimmertemperatur ist der Druck in a deutlich größer als in b, bei Temperaturerhöhung wird der Unterschied kleiner, von ca. 32° an ist der Druck in a und b gleich, weil dann beiderseits nur Na_2SO_4 + Lösung vorhanden ist.

[2]) Über einige genaue neuere Bestimmungen von solchen kryohydratischen Punkten s. W. H. RODEBUSH, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1918, 1204—1213.

Untersuchen wir nunmehr Systeme aus zwei Salzen und Wasser, so gelten zunächst für deren gesättigte Lösungen nach der NERNSTschen Regel (S. 381) verschiedene Verhältnisse für gleichionige und für ungleichionige Elektrolyte:

a) Im Falle der gleichionigen Salze tritt gegenseitige Löslichkeitsverminderung ein (vorausgesetzt, daß keine Komplexionen auftreten). Tragen wir also für eine bestimmte Temperatur etwa in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf den Abszissen die Mengen des einen Salzes AC, auf der Ordinate die Mengen vom anderen Salze BC in gesättigten Lösungen auf, so ergeben sich bei Zumischung jeweils der beiden Salze zu diesen immer geringere Löslichkeitswerte in den gemischten Lösungen als in den reinen, und die beiden Sättigungskurven fallen gegen den Ursprungspunkt („Wasser-Punkt") hin ein (Fig. 232 a); sie

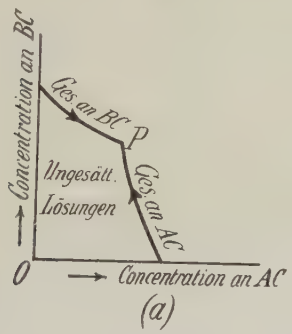


Fig. 232 a.

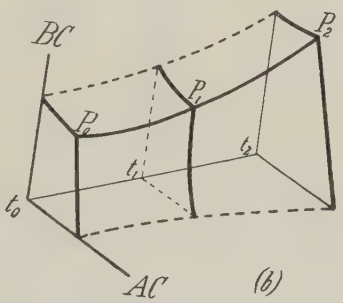


Fig. 232 b.

Sättigungsdiagramm der Lösungen zweier gleichioniger Salze.

schneiden sich in einem Kristallisationsendpunkt P, der hier gleichzeitiger Ausscheidung beider Salze entspricht. Mithin ist ein solcher Endpunkt P ein Punkt auch der Gleichgewichtskurve, welche im vollständigen räumlichen Zustandsdiagramm die Änderungen der Konzentrationen an den Salzen mit der Temperatur angibt. Wir nennen eine Darstellung in der Art der Fig. 232 a, demzufolge eine Isotherme des Raumdiagramms (Fig. 232 b). Auch die Darstellung eines solchen Systems im Konzentrations-Temperatur-Prisma ternärer Schmelzen (s. S. 121 ff.) ist leicht zu bewirken; wir betrachten als Beispiel dazu:

Das System NaCl-KCl-H_2O. In dem für die natürliche Salzbildung in Betracht kommenden Temperaturintervall von etwa 0—100° ist das System NaCl-KCl-H_2O sehr einfach, indem nur die beiden wasserfreien Salzkomponenten als Bodenkörper auftreten[1]).

[1]) Bei $-2{,}35°$ (in (KCl-haltiger Lösung, sonst bei $+0{,}15°$ in reiner Lösung) kann sich (nach W. MEYERHOFFER und A. P. SAUNDERS, Zeitschr. f. phys. Ch. **28**, 1899, 462) das Dihydrat $NaCl \cdot 2\,H_2O$ bilden, das als Mineral wahrscheinlich in sibirischen Salzseen beobachtet worden ist (nach B. POLJENOW, Ref. N. Jahrb. f. Min. **1909**, II, 12;

Die Löslichkeit von NaCl und KCl in Wasser für eine Reihe von Temperaturen bis 100° wurde von BERKELEY[1]) genau bestimmt, während PRECHT und WITTJEN[2]) diejenige der beiden Salze gleichzeitig feststellten. In nachstehender Tabelle sind die Daten in Gewichtsprozenten eingetragen.

Temperatur in °C	Gewichtsprozente der Lösung, gesättigt an			
	Chlorkalium allein	Chlornatrium allein	Chlorkalium und Chlornatrium	
			KCl	NaCl
10	23,8	26,3	8,8	20,9
20	25,6	26,4	10,2	20,3
30	27,2	26,5	11,7	19,7
40	28,6	26,6	13,2	19,1
50	30,0	26,8	14,7	18,5
60	31,3	27,0	16,2	17,9
70	32,5	27,3	17,7	17,4
80	33,8	27,5	19,2	16,9
90	35,0	27,8	20,7	16,4
100	36,3	28,1	22,2	15,9

Denken wir uns entsprechend den Erörterungen auf S. 121 ff. das System in einem Prisma dargestellt mit der Temperaturachse als vertikaler Kante und den Konzentrationsangaben im Grunddreieck, so sind die Verbindungslinien der experimentell bestimmten Punkte in Fig. 233 die Projektionen der Isothermen der Sättigungsflächen für NaCl und KCl[3]). Die Figur zeigt, daß die Feldergrenze a, b für gleichzeitige Sättigung an NaCl und KCl inkongruent verläuft, weil die darstellenden Punkte für die Bodenkörper KCl und NaCl an derselben Seite von a, b liegen. Folglich wird die Lösung a bei der Abkühlung nur Chlorkalium ausfallen lassen und an Chlornatrium ungesättigt werden. Man kann die Menge des sich abscheidenden Chlorkaliums graphisch aus dem Schwerpunktsprinzip (S. 121 f.) ermitteln.

Die Eigentümlichkeit der inkongruenten Feldergrenze in diesem besonderen Fall war in der Praxis längst bekannt, indem man aus Sylvinit (Steinsalz + Sylvin, mit oder ohne Anhydrit und untergeordnetem Kieserit) durch Abkühlung der heiß gesättigten Lösung das Chlorkalium rein ausfallen läßt.

b) Im Falle ungleichioniger Salze (z. B. AC und BD) wird nach der Regel von NOYES (s. S. 381) eine Löslichkeitserhöhung eintreten.

---

die Angabe 55,4% NaCl und 44,6% H_2O stimmte eher auf NaCl · 2,6 H_2O). Oberhalb etwa 400° treten Mischkristalle der Salze NaCl und KCl auf (s. S. 118).

[1]) EARL OF BERKELEY, Phil. Trans. London A **203**, 1904, 206 f.

[2]) H. PRECHT und B. WITTJEN, Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1881, 1667.

[3]) Die Geradlinigkeit der eingetragenen Isothermen beruht auf dem Mangel an weiteren Daten.

Da aber solche Salzgemische stets auch einen doppelten Umsatz (z. B. zu den Salzen AD und BC) erfahren, seien sie erst später als reziproke Salzpaare (vergl. S. 153) besonders eingehend behandelt. —

Wichtig ist vor allem die Untersuchung von solchen Systemen des Typus a, in denen die Komponenten AC und BC auch noch

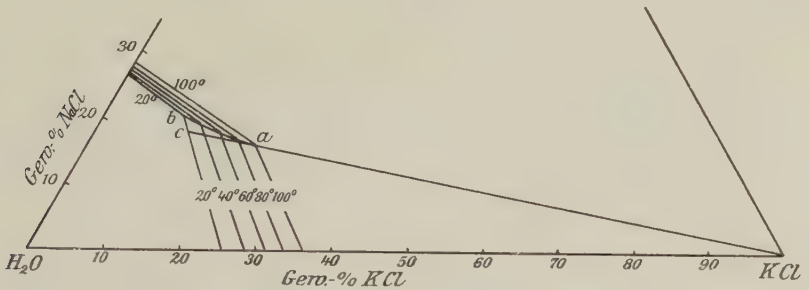


Fig. 233. Sättigungsdiagramm der NaCl-KCl-Lösungen von 20—100° (nach PRECHT-WITTJEN)

Doppelsalze bilden, d. h. untereinander stöchiometrische Verbindungen mit oder ohne Wassergehalt eingehen, deren darstellende Punkte im ersten Falle innerhalb des Konzentrationsdreiecks AC-BC-H_2O gelegen sind, im anderen Falle auf der Seite AC-BC. Nehmen wir der Einfachheit

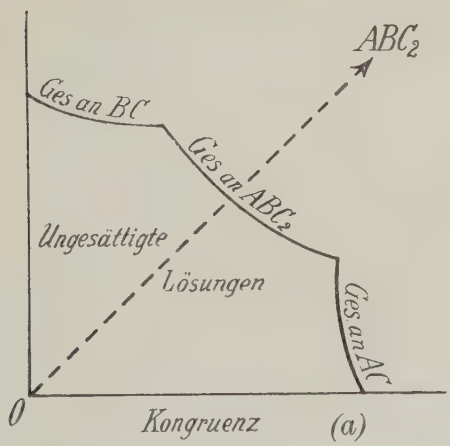


Fig. 234a. Doppelsalztypus Alaun

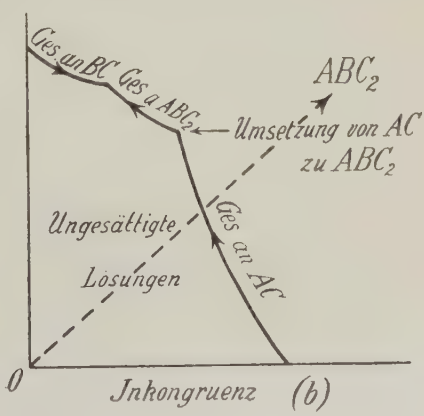


Fig. 234b. Doppelsalztypus Carnallit.

halber an, es besteht das Doppelsalz ABC_2, so daß die Verbindungslinie des H_2O-Punktes (O in Fig. 234a) mit dem Doppelsalzpunkte den Winkel bei O halbiert.

Trifft diese Verbindungslinie nunmehr bei einer bestimmten Temperatur die Sättigungsfläche des Doppelsalzes, so wird eine kongruente direkte Ausscheidung des Doppelsalzes möglich sein (Typus Alaun Fig. 234a). Ist aber die Sättigungsfläche des Doppelsalzes einseitig gegen die „Hal-

bierungsebene“ gelegen, so ist dieses nur inkongruent, d. h unter Zerfall in eine Lösung und ein Salz löslich (Typus Carnallit, Fig. 234b; s. u.), bezw. es kristallisiert aus der Lösung von der Zusammensetzung des Doppelsalzes bei isothermer Verdunstung erst dieses einfache Salz aus, setzt sich dann bei

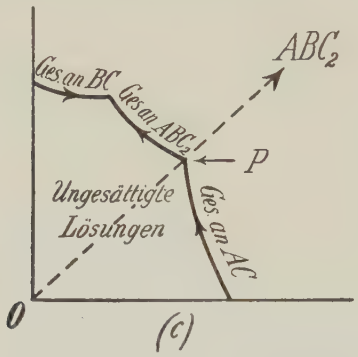


Fig. 234c. Doppelsalz im Grenzfall der Kongruenz und Inkongruenz.

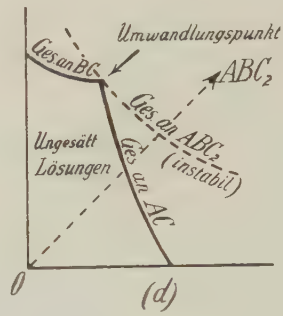


Fig. 234d. Doppelsalz im Umwandlungspunkte.

einer bestimmten Konzentration dieser Lösung um, und es bildet sich auf diese Weise das Doppelsalz indirekt. Endlich ist der Fall besonders hervorzuheben, daß bei einer bestimmten Temperatur das Doppelsalz gerade noch kongruent, bei einer wenig erhöhten oder erniedrigten Temperatur aber schon inkongruent kristallisiert (Fig. 234c). Der in Fig. 234d dargestellte

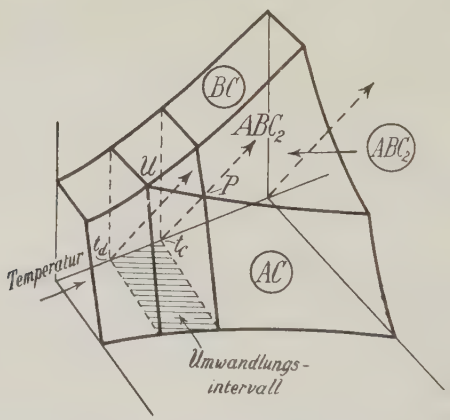


Fig. 235. Sättigungsdiagramm für ein Doppelsalz mit Umwandlungsintervall.

Grenzfall gibt an, daß in einem besonderen Isothermenschnitt eine Koexistenz von AC, BC und Doppelsalz ABC_2 möglich ist (Umwandlungstemperatur t_u). Zwischen den Fällen c und d befindet sich das Doppelsalz (Fig. 235) im Umwandlungsintervall (vergl. S. 129, Anm. u.).

Beispiel: Das System KCl-$MgCl_2$-H_2O

Das System KCl-$MgCl_2$-H_2O ist durch das Auftreten eines Doppelsalzes $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ als Carnallit und mehrerer Hydrate des Magnesiumchlorids gekennzeichnet. Die genannte Doppelverbindung zeigt in ihrem ganzen Existenzbereich von $-\,21^0$ bis $+\,167{,}5^0$ eine inkongruente Auflösung und Kristallisation, d. h. der Carnallit kann nur neben Lösungen mit einem Überschuß von Magnesiumchlorid bestehen. Eine eingehende Untersuchung dieses Systemes vom kryohydratischen (eutektischen) Endpunkte bis oberhalb der Maximaltemperatur für die Existenz des Carnallits verdanken wir VAN'T HOFF und MEYERHOFFER[1]).

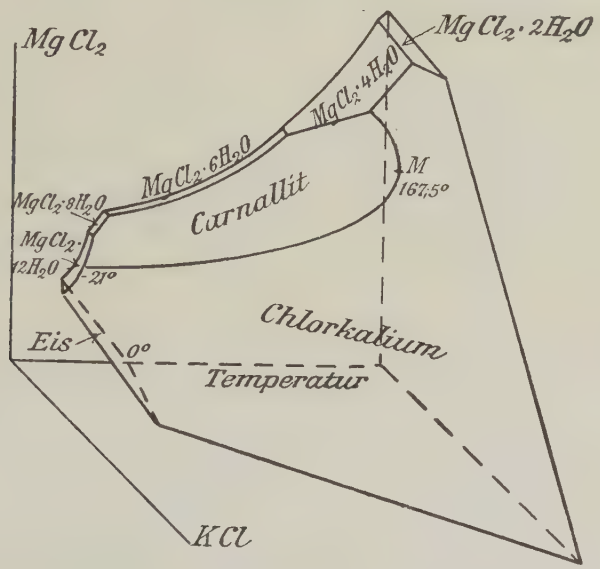


Fig. 236. Das Carnallitdiagramm (System $MgCl_2$-KCl-H_2O).

In Fig. 236 ist das Raumdiagramm abgebildet, wobei die Temperaturachse horizontal gelegt erscheint und der Winkel des darstellenden Prismas zu 90^0 gewählt wurde.

Für die natürliche Salzbildung kommt nur der mittlere Temperaturbereich des Diagramms mit den Bodenkörpern KCl, Carnallit und $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (Bischofit) in Betracht. Der isotherme Schnitt bei 25^0 ist von VAN'T HOFF c. s. bestimmt worden, und der bei 50^0 sehr genau von J. UHLIG[2]), wo auch die schon von VAN'T HOFF als wahrscheinlich bezeichnete Korrektur für die Werte bei 25^0 berücksichtigt ist. Die nach-

[1]) J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 1899, 64. Bei $167{,}5^0$ schmilzt der Carnallit unter Abscheidung von festem Sylvin und Bildung einer $MgCl_2$-reichen Schmelzlösung; vergl. dazu E. JAENECKE, Kali, **11**, 1917, 10—13, 21—26.

[2]) J. UHLIG, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 417.

folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung der invarianten Punkte und Fig. 237 die geradlinige Verbindung dieser Punkte.

Punkte in Fig. 237	Sättigung an	t = 25° Mole auf 1000 H_2O		t = 50° Mole auf 1000 H_2O	
		KCl	$MgCl_2$	KCl	$MgCl_2$
A	KCl	87	—	103,3	—
B	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	104,5	—	ca. 112
E	KCl, Carnallit	11	72,5	14,9	79,5
F	Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,6	105	1,2	111,9

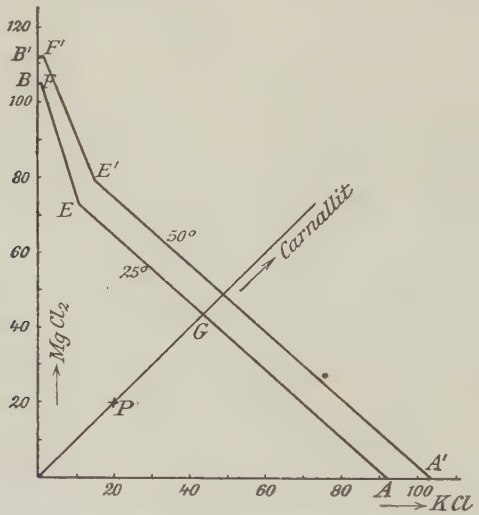


Fig. 237. Isothermen des Carnallitdiagramms für t = 25 und 50°.

Die Löslichkeit des Carnallits in einer gesättigten $MgCl_2$-Lösung ist nur äußerst gering. Weiterhin zeigt sich in dem Diagramm die stark einseitige Lage der Sättigungslinie für das Doppelsalz Carnallit. Dampft man eine ungesättigte Lösung von der Zusammensetzung des Carnallits (etwa entsprechend P in Fig. 237, welcher Punkt bei der gewählten molekularen Mengenbezeichnung auf der Verbindungslinie des Koordinatenursprungs mit dem darstellenden Punkte des Carnallits, d. h. auf der Halbierungslinie des Winkels zwischen den Koordinatenachsen liegen muß) bei 25° ein, so wird bei G die Sättigungslinie für das einfache Salz KCl erreicht. Erst wenn eine erhebliche Menge dieses Salzes ausgeschieden ist, tritt in F das Doppelsalz Carnallit hinzu. Bei weiterer isothermer Wasserverdunstung muß nach dem Kreuzschema (s. S. 122) die Reaktion Lösung E + KCl $\longrightarrow$ H_2O-Dampf + Carnallit stattfinden. Das ausgeschiedene KCl wird somit unter Carnallitbildung aufgezehrt.

Verschwindet der letzte Rest der Lösung E, so muß auch die ganze vorhandene Menge des Chlorkaliums sich in Carnallit umgesetzt haben, weil es nicht möglich ist, aus einem Ausgangskomplex H_2O + Carnallit einen solchen mit einem Überschuß an KCl zu erhalten. Hat man dagegen das schon ausgefallene KCl aus der Lösung F entfernt, bezw. war es durch Überkrustung der Reaktion mit der Lösung E entzogen, wie es in der Natur der Fall zu sein pflegt, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung weiter an der Linie EF in Fig. 237 entlang unter Abscheidung von Carnallit. In F ist der kongruente Kristallisationsendpunkt erreicht, wo sich die Reaktion Lösung F $\rightarrow$ H_2O-Dampf + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bis zum vollständigen Verschwinden der Lösung vollziehen kann.

Auffallend ist in Fig. 237 die sinnwidrige Knickung der Sättigungslinien im Punkte E, weil die invarianten Punkte A, E, F durch Gerade verbunden sind. In Wirklichkeit müssen die Isothermen so weit konvex verlaufen, daß der Winkel bei E an der Seite der Koordinatenachsen kleiner als 180° ist. Übrigens wird dieser Widerspruch zwischen der Theorie und dem Diagramm wohl kaum zu Fehlschlüssen Anlaß geben. Die orientierenden Bestimmungen von Precht und Wittjen[1]) hinsichtlich der Löslichkeit von Chlorkalium in Magnesiumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen (bei Gegenwart von etwas Chlornatrium) genügen noch nicht, um das Carnallitdiagramm endgültig festzulegen.

Das Carnalitschema bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium

Weil die Salzgesteine durchweg Steinsalz als Gemengteil enthalten, konnte bei den van't Hoffschen Untersuchungen die unerwünschte Komplikation der Einführung des Natriumions als selbständige Komponente dadurch vermieden werden, daß die Gleichgewichte immer bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bestimmt wurden. Erhöht man nämlich in der Phasenregel (S. 5) die Komponentenzahl um eins, und die Phasenzahl gleichzeitig um eins (durch die Einführung eines neuen Bodenkörpers, hier NaCl), so bleibt die Zahl der Freiheiten und damit auch die Zahl der Dimensionen, die für eine quantitative Darstellung der Gleichgewichte notwendig sind, dieselbe.

Feit und Przibylla[2]) haben die Zusammensetzung der an KCl und NaCl gleichzeitig gesättigten Lösungen bei verschiedenen Gehalten an $MgCl_2$ für die Temperaturen 15, 40, 65 und 90° bestimmt. Diese Zahlen wurden von H. E. Boeke[3]) für die quantitative Ermittlung der Kristallisationen bei der Abkühlung solcher Lösungen verwendet. Ein genügender Zusatz von $MgCl_2$ bringt die Inkongruenz der Sättigungs-

[1]) H. Precht und B. Wittjen, Ber. d. D. Chem. Ges. **14**, 1881, 1672; vergl. auch J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 1899, 83.

[2]) W. Feit und K. Przibylla, Kali **3**, 1899, 83.

[3]) H. E. Boeke, Kali **4**, 1910, 300.

linie für NaCl + KCl zum Verschwinden. Eine 90° warme an NaCl und KCl gesättigte Lösung von der gewichtsprozentigen Zusammensetzung 8,8 $MgCl_2$; 16,2 KCl; 10,7 NaCl; 64,3 H_2O läßt bei der Abkühlung nur KCl ausfallen und bleibt gerade an NaCl gesättigt. Ist der Chlormagnesiumgehalt größer, so kristallisiert gleichzeitig NaCl aus, während bei einem kleineren $MgCl_2$-Gehalt eine an NaCl ungesättigte Lösung sich ergibt.

Durch die gleichzeitige Sättigung an Chlornatrium verschieben sich die Punkte im Carnallitdiagramm nur zahlenmäßig ein wenig, eine Änderung der Bodenkörper aber findet nicht statt.

Zusammensetzung der an KCl, NaCl und Carnallit gesättigten Lösungen

Gew.-%	$MgCl_2$	KCl	NaCl	H_2O
bei 15°	25,7	2,7	1,3	70,2[1])
bei 25°	26,0	3,2	0,9	69,9[2])
bei 83°	30,8	5,2	0,6	63,3[2])

Zusammensetzung der an NaCl, Carnallit und Bischofit gesättigten Lösungen

Gew.-%	$MgCl_2$	KCl	NaCl	H_2O
bei 25°	35,5	0,2	0,4	63,9[2])
bei 83°	37,7	1,0	0,4	60,9[2])

Reziproke Salzpaare

Wie wir bereits auf S. 153, 402 u. 459 gesehen haben, versteht man unter reziproken Salzpaaren solche, die aus zwei Kationen (A, B) und zwei Anionen (C, D) unter Wahrung der Neutralitätsbedingung bestehen. Es ist dann in molekularen Mengen A + B = C + D, und durch doppelten Umsatz erhält man aus AC + BD das reziproke Salzpaar AD + BC. Wir bedienen uns wie vordem ebenfalls zunächst der Darstellungsart von E. Jaenecke[3]) nach der Beziehung auf die Formel $A_xB_{100-x}C_y$-D_{100-y} und tragen x und y als Abszissen und Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf. An die Eckpunkte des sich ergebenden Quadrates vermerken wir die Einzelsalze, und auf den Quadratseiten befinden sich bezw. Mischungen mit gleichem Kation oder Anion. Handelt es sich nicht um die trockenen Schmelzen der reziproken Salzpaare (s. S. 153 ff.), sondern um deren wässerige Lösungen, so muß bei der graphischen Darstellung die Vermehrung der Komponentenzahl dadurch wieder ausgeglichen werden, daß man die Sättigungsverhältnisse für eine bestimmte Temperatur einträgt. Nach der Phasenregel ist bei den vier vorhandenen Komponenten die Zahl der Phasen und der Freiheiten gleich sechs. Für eine an einem Bodenkörper ge-

[1]) Nach Feit und Przibylla, l. c.

[2]) Nach van't Hoff, l. c.

[3]) E. Jaenecke, Gesättigte Salzlösungen v. Standp. d. Phasenl. Halle 1908, 134 ff.

sättigte Lösung ist die Zahl der Freiheiten somit vier. Verfügt man durch die Wahl einer bestimmten Temperatur und des gewöhnlichen Atmosphärendrucks über zwei dieser Freiheiten, so bleiben noch zwei derselben übrig, die ein zweidimensionales Gebilde, also eine Fläche für die geometrische Darstellung bedingen. In der ebenen Figur wird somit die an einem Bodenkörper gesättigte Lösung in ihrer wechselnden Zusammensetzung durch ein Feld dargestellt werden müssen.

Eine Sättigung an zwei Salzen entspricht Gleichgewichts-Kurven (gewöhnlich werden diese freilich in den Salzdiagrammen als Geraden dargestellt, vergl. oben), welche die Felder der einzelnen Kristallarten scheiden, und Sättigung an drei Salzen wird bei bestimmten Temperaturen, also auf den isothermen Darstellungen, im Zusammentreffen von drei Gleichgewichtskurven in einem Punkte invarianter Zusammensetzung stattfinden. Solche invarianten Punkte können nun entweder kongruenten oder inkongruenten Lösungen entsprechen, je nach-

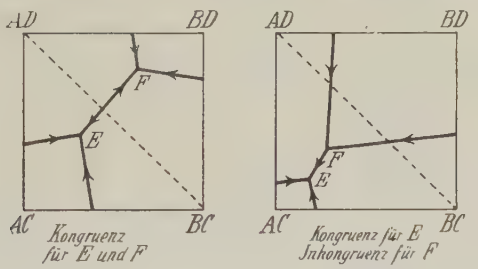


Fig. 238a. Fig. 238b.
Reziproke Salzpaare.

dem sie innerhalb oder außerhalb desjenigen Dreiecks gelegen sind, welches in seinen Eckpunkten die in dem invarianten Punkte im Gleichgewichte befindlichen Bodenkörper angibt. So ist in Fig. 238a die Lösung E und F kongruent, in Fig. 238b E kongruent, F aber inkongruent. Im Falle inkongruenter Lösungen verläuft die Kristallisation analog dem Schema der aufsteigenden Gabelung (S. 133) unter Aufzehrung z. B. der Kristallart BD, und im kongruenten Endpunkte E treten nur AC, BC und AD als stabile anisotrope Phasen auf.

Wollen wir die Abhängigkeit der Gleichgewichte von der Temperatur zum Ausdruck bringen, so müssen wir senkrecht über der Grundfläche des Quadrates eine Temperaturachse errichten, wir schichten also die Isothermen übereinander und erhalten in der sich ergebenden vierseitig prismatischen Darstellung Kristallisationsräume für einen Bodenkörper, Grenzflächen für zwei, Grenzkurven für drei und invariante Sextupelpunkte für vier Bodenkörper im Gleichgewichte mit einer gesättigten Lösung. Kongruente Lösungen können bei Änderung der Temperatur inkongruent werden, wenn dabei nämlich eine Verschiebung der-

selben über die Dreiecksgrenzen hinaus stattfindet und umgekehrt (s. Fig. 239). Das räumliche Temperatur-Konzentrations-Diagramm wird an seinem oberen Ende durch die Schmelzgleichgewichte des reziproken Salzpaares abgeschlossen (S. 154f.); die untere Begrenzung findet durch die kryohydratische (eutektische) Erstarrung in K_1 und K_2 statt, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Eis neben drei Salzen.

Der invariante Sextupelpunkt, den wir im Isothermenschnitt für t_i in Fig. 239 erkennen, entspricht einem Gleichgewichte mit vier

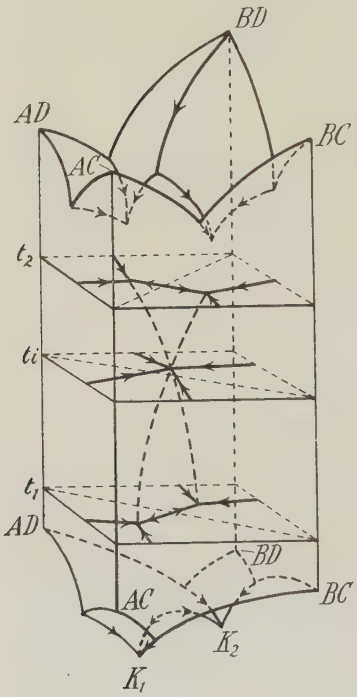


Fig. 239. Raumdiagramm eines reziproken Salzpaares von den Schmelzgleichgewichten bis zur kryohydratischen Verfestigung.

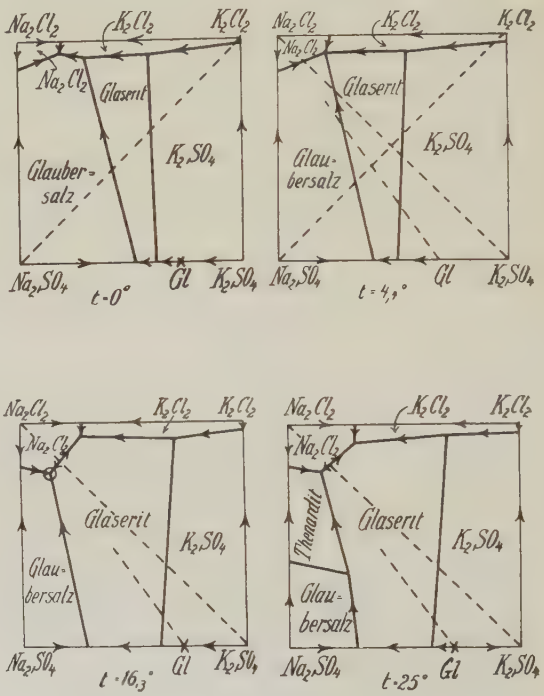


Fig. 240. System (Na_2'', K_2'') — (Cl_2'', SO_4'') (nach JÄNECKE).

Bodenkörpern und einer gesättigten Lösung; er tritt durch einen Platzwechsel der kongruenten bezw. inkongruenten Lösungen etwas ober- und unterhalb der Temperatur t_i in den Teildreiecken hervor. Wir werden im System (Na_2'', K_2'') — (Cl_2'', SO_4'') dafür ein Beispiel kennen lernen.

Anstelle der Auffassung der Ordinaten des Raumdiagramms als Temperaturachse kann man auch den Wassergehalt (m) der gesättigten Lösungen in Molen nach oben abtragen. Noch vorteilhafter ist es nach E. JÄNECKE, eine Zahl $N = \frac{100\ m}{100 + m}$ als Ordinate zu wählen, da man

alsdann, wenn nötig, die gesamten Gleichgewichte noch bis zum reinen Wasser darstellen kann (vergl. Fig. 248 und 249).

Als Beispiel für reziproke Salzpaare greifen wir aus der großen Fülle des Tatsachenmaterials besonders heraus:

1. Das System $(Na_2'', K_2'') — (Cl_2'', SO_4'')$, wie es von W. MEYERHOFFER und A. P. SAUNDERS[1]) ausgearbeitet wurde. Wir betrachten hier (Fig. 240) nur die Isothermen für 0°, 4,4°, 16,3° und 25° und bemerken, daß unterhalb 4,4° die Paragenese von Sylvin und Glaubersalz möglich ist, oberhalb 4,4° aber die Paragenese Glaserit und Steinsalz. Im Diagramm für t = 4,4° erkennen wir den Sextupelpunkt für die Koexistenz von KCl, NaCl Glaserit und Glaubersalz mit einer invarianten

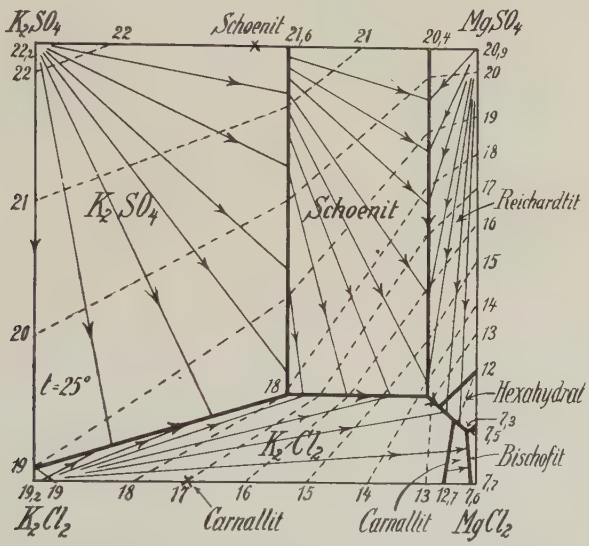


Fig. 241. Sättigungsdiagramm und Dampfdrucke der gesättigten Lösungen für das System $(K_2'', Mg'') — (Cl_2'', SO_4'')$ (nach MEYERHOFFER-JÄNECKE).

gesättigten Lösung. Bei 16,3° ist der umkreiste Punkt ebenfalls ein invarianter, denn in ihm tritt Thenardit, Na_2SO_4, zum ersten Male auf, und im räumlichen Diagramme hätte also der Thenarditraum seine Begrenzung nach unten in dem tiefsten Punkte bei der Isotherme von 16,3°.

2. Das System $(K_2'', Mg'') — (Cl_2'', SO_4'')$[2]) sei gleichfalls zunächst in der Darstellungsart nach E. JÄNECKE besprochen. Das Diagramm Fig. 241 zeigt die Kristallisationsbahnen für die auftretenden Kristallarten sowie in den gestrichelten Linien und den angemerkten

[1]) W. MEYERHOFFER und A. P. SAUNDERS, Zeitschr. f. phys. Ch. **31**, 1899, 380ff.; im wesentlichen bestätigt von J. D'ANS 1915; s. a. W. C. BLASDALE, Journ. Ind. and Eng. Chem. **10**, 1918, 344.

[2]) E. JÄNECKE, Gesätt. Salzlsgn. v. Standp. d. Phasenl., Halle a. S. 1908, S. 134ff.

Zahlenangaben die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen für $t = 25^{\circ}$. Man erkennt deutlich die Abnahme der Dampfdrucke der gesättigten Lösungen mit fortschreitender Eindunstung, und die im Endpunkt der Kristallisation auftretende Restlauge (kongruent mit den Bodenkörpern $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$; Carnallit und $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ als koexistierenden Bodenkörpern) besitzt die niedrigste aller der vorkommenden Tensionen. Das Diagramm ist freilich in dieser Form noch nicht vollständig, es sei aber

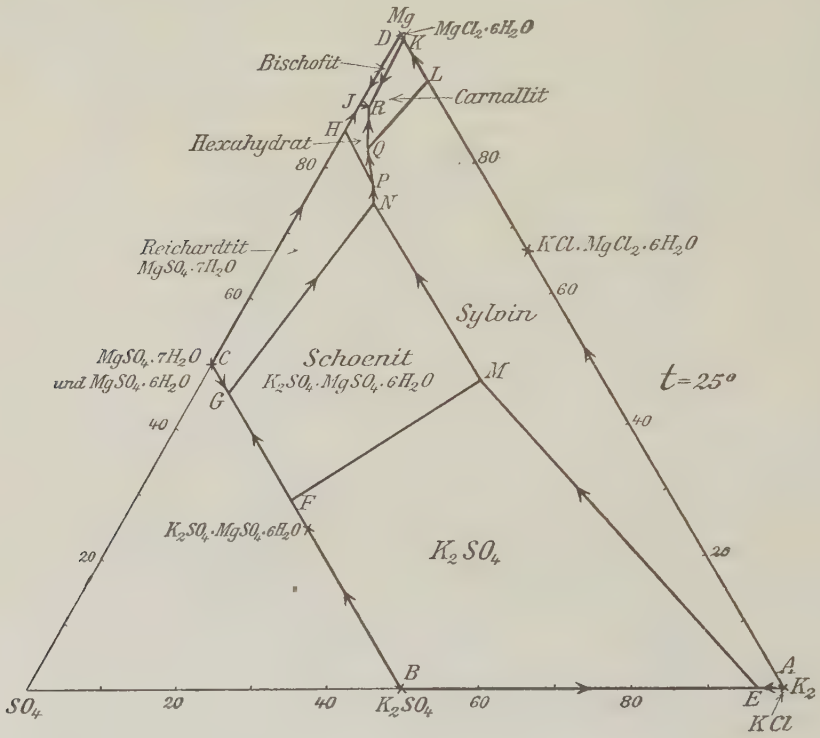


Fig. 242. System $(K_2^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}) - (Cl_2'', SO_4'')$ (ohne Kainit, Kieserit und Leonit).

trotzdem als vorzügliches Beispiel der Darstellung reziproker Gleichgewichte hier besonders berücksichtigt.

Eine andere noch vorteilhaftere Art der graphischen Darstellung reziproker Gleichgewichte in einem gleichseitigen Dreieck (für isotherme Schnitte des Konzentrations-Temperatur-Prismas, vergl. S. 123ff.) beruht auf der Auffassung elektroneutraler reziproker Salzpaare nach der Formel $(A)_x(B)_y(C)_{100-x-y}(D)_{2x+2y-100}$. Im Falle des Systems $(K_2^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}) - (Cl_2'', SO_4'')$ hieße dies: $(K_2^{\cdot\cdot})_x(Mg^{\cdot\cdot})_y(SO_4'')_{100-x-y}(Cl_2'')_{2x+2y-100}$. Man kann also in einem gleichseitigen Dreieck mit der Seitenlänge von 100 Einheiten und den unabhängigen Komponenten $K_2^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' in den Eckpunkten jede beliebige Mischung der reziproken Salzpaare unseres

Systemes einzeichnen. Die Menge Cl_2'' ist gegeben durch die einfache Beziehung

$$Cl_2'' = K_2'' + Mg'' - SO_4''$$

die Menge des Wassers durch die Bedingung der Sättigung der Lösung, mithin ist die Darstellung dieser Art[1]) eindeutig und quantitativ. Die S. 122ff. behandelten Beziehungen der Kristallisationsbahnen, der Kongruenten und inkongruenten Feldergrenzen, des Schwerpunktsprinzips usw. in ternären Systemen können alsdann auf die Darstellung in Fig. 242 ohne weiteres angewandt werden. Für diese nur auf die Konzentrationsänderung bei der Kristallisation bezüglichen Verhältnisse ist es offenbar gleichgültig, ob die Kristallisation durch Abkühlung oder isotherm durch Verdunstung des Wassers stattfindet. Nur muß man bedenken, daß mit Rücksicht auf die immer vorausgesetzte Neutralität der Lösung die molekulare Menge SO_4'' höchstens $= K_2'' + Mg''$, also $= 50$ sein kann; die Chlormenge in der Lösung ist alsdann gleich Null. Die Punkte für $SO_4'' = 50$ liegen auf der Geraden BC in Fig. 242. Punkte in dem links von BC liegenden Teile des Dreiecks kommen somit nicht für mögliche Lösungen der vorliegenden Komponenten in Betracht, und erst wenn Na'' als Komponente noch hinzugezogen wird, findet auch dieser Teil des Dreiecks Verwendung (vergl. unten S. 472).

Die Felderteilung in Fig. 242 für die Isotherme von $t = 25°$ entspricht wie auch Fig. 241 den ersten orientierenden Bestimmungen von VAN'T HOFF c. s.[2]). Es erscheinen darin nur diejenigen Bodenkörper, welche ohne große Verzögerung im Gleichgewichte mit den Lösungen auftreten. Eigentlich müßten noch Felder für Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$; Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3\,H_2O$ und Leonit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$ eingetragen werden; die Lage der Felder dieser Kristallarten ist jedoch erst im endgültigen Diagramm unter Mitberücksichtigung des Natriums festgestellt worden. Für die Entstehung der Salzlagerstätten hat das Diagramm Fig. 242 daher nur eine untergeordnete Bedeutung, es hat sich aber gerade für die Verarbeitung der Kalisalze (in bezug auf die technische Sulfatdarstellung) als sehr nützlich erwiesen[3]).

Für die Zusammensetzung der invarianten Punkte in Fig. 242 hat VAN'T HOFF die nachfolgenden auf halbe Moleküle abgerundeten Zahlen gegeben[4]). Daß die Werte für die Punkte auf der Seite K_2''—Mg'' einer Korrektur bedürfen, wurde schon S. 463 erwähnt.

---

[1]) E. JÄNECKE, l. c. S. 158 und 161; Zeitschr. f. anorg. Ch. **54**, 1907, 319; H. E. BOEKE, Zeitschr. f. Krist. **47**, 1916, 273.

[2]) LÖWENHERZ, Zeitschr. f. phys. Ch. **13**, 1896, 459; **23**, 1897, 98; VAN'T HOFF, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1897**, 1019.

[3]) Vergl. O. KRULL, Kali **7**, 1913, 584. J. D'ANS (ebendort, **9**, 1915, H. 10—17) hat die Untersuchung des reziproken Systems ohne Zusatz von NaCl nochmals für die Isothermen $t = 0°$, $25°$, $55°$ und $85°$ durchgeführt. Es ist von besonderem Interesse, daß nach diesen neueren Untersuchungen eine untere Stabilitätsgrenze des Kainits bei $0°$ sich ergeben hat. Seine obere Existenzgrenze liegt bei $85°$. Eine eingehende Erörterung dieser Ergebnisse erübrigt sich für unsere petrologischen Zwecke.

[4]) In allen Einzelheiten bestätigt durch W. GRÜNEWALD, Dissert. Erlangen 1913.

Punkte in Fig. 242	$t = 25°$; Sättigung an	Auf 1000 Mol. H_2O kommen in Molen			
		K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	K_2SO_4
A	KCl allein	44	—	—	—
B	K_2SO_4 allein	—	—	—	12
C	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	—	—	55	—
D	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	—	108	—	—
L	KCl + Carnallit	5,5	72,5	—	—
K	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + Carnallit . .	1	105	—	—
J	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O + MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	—	104	14	—
H	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O + MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	—	73	15	—
G	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Schoenit . .	—	—	58,5	5,5
F	K_2SO_4 + Schoenit	—	—	22	16
E	K_2SO_4 + KCl	42	—	—	1,5
M	KCl + K_2SO_4 + Schoenit . .	25	21	11	—
N	$KCl + MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Schoenit	9	55	16	—
P	$KCl + MgSO_4 \cdot 7\,H_2O + MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	8	62	15	—
Q	KCl + Carnallit + $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	4,5	70	13,5	—
R	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + Carnallit + $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	2	99	12	—

Die Umrechnung in die Koordinaten der Dreiecksdarstellung findet sich in der nachstehenden Tabelle:

Punkte	$K_2^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	SO_4''	Punkte	$K_2^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	SO_4''
A	100	—	—	J	—	89,5	10,5
B	50	—	50	K	1	99	—
C	—	50	50	L	7	93	—
D	—	100	—	M	37	47	16
E	96,5	—	3,5	N	9,5	74	16,5
F	21	29	50	P	8	77	15
G	4,5	45,5	50	Q	4,5	82,5	13
H	—	85,5	14,5	R	1,5	89	9,5

Die kongruenten Feldergrenzen sind in Fig. 242 mit Pfeilen vermerkt. Die Pfeilrichtung gibt an, in welcher Richtung sich die Lösung bei der Kristallisation ändert. Punkte, in denen die Pfeile zusammenstoßen (so E, G, J und K auf der äußeren Umgrenzung, R im Inneren des Diagrammes), sind Endpunkte der Kristallisation.

Die Gleichgewichte bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium (im quinären System $(Na_2^{\cdot\cdot}, K_2^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot})$—$(Cl_2'', SO_4'')$). Um bei der Hinzunahme des Natriums als Komponente die Zahl der Freiheiten und dadurch die Komplikation des Systems nicht zu vergrößern, hat VAN'T HOFF c. s. den Kunstgriff angewandt, alle Gleichgewichte bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium zu bestimmen. Dieser Vorgang ist durch das natürliche Vorkommen gerechtfertigt, weil die Salzgesteine fast aus-

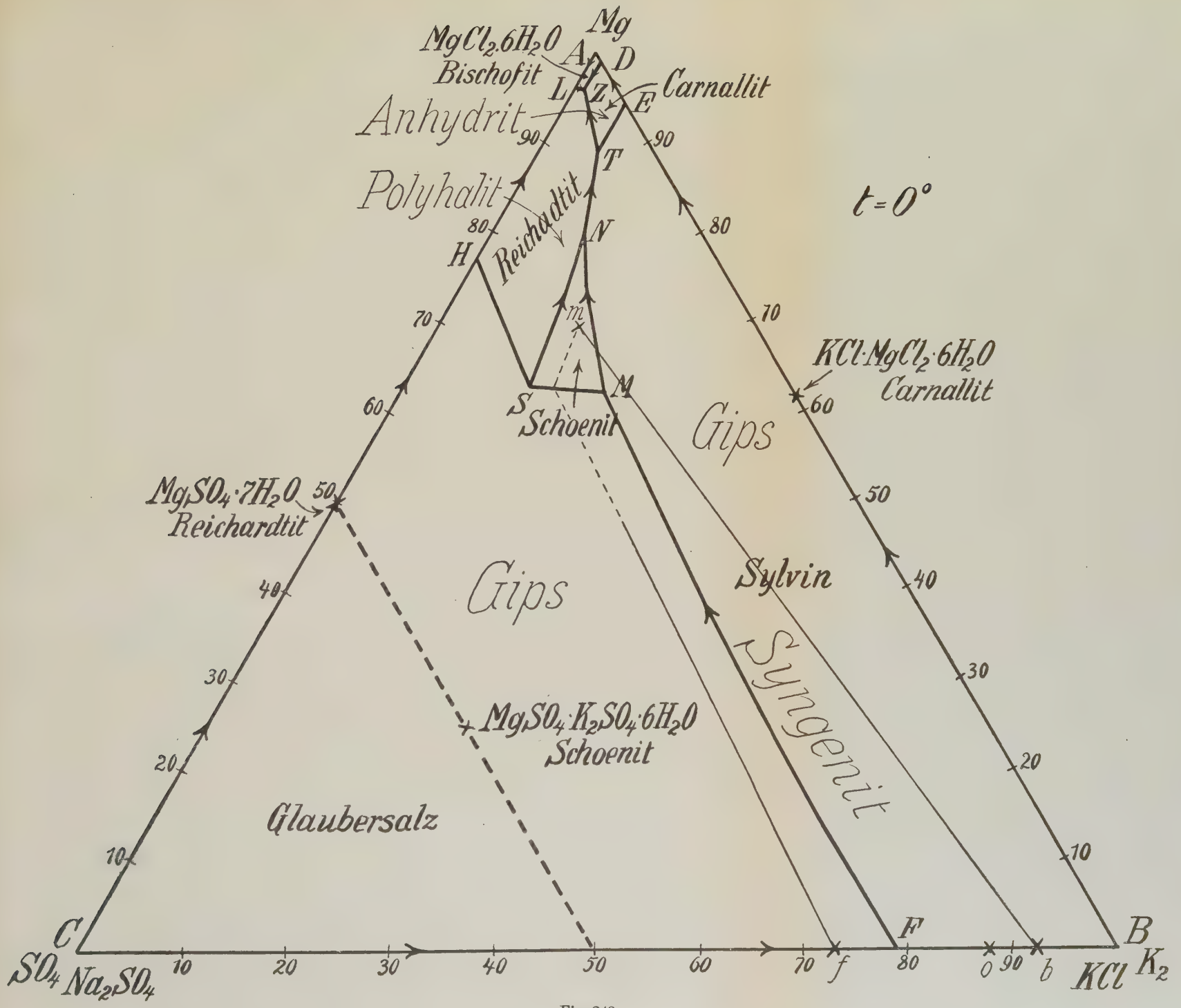

Mg
$MgCl_2.6H_2O$
Bischofit
A
D
L
Z
E
Carnallit
Anhydrit
90
90
T
Polyhalit
Reichardtit
t = 0°
80
80
H
N
m
70
10
$KCl.MgCl_2.6H_2O$
Carnallit
60
S
Schoenit
M
Gips
60
$MgSO_4.7H_2O$
Reichardtit
50
50
40
Gips
Sylvin
40
30
Syngenit
30
$MgSO_4.K_2SO_4.6H_2O$
Schoenit
20
20
Glaubersalz
10
10
C
F
B
SO_4 Na_2SO_4
10
20
30
40
50
60
70
f
80
0
90
b
KCl K_2

Fig. 243

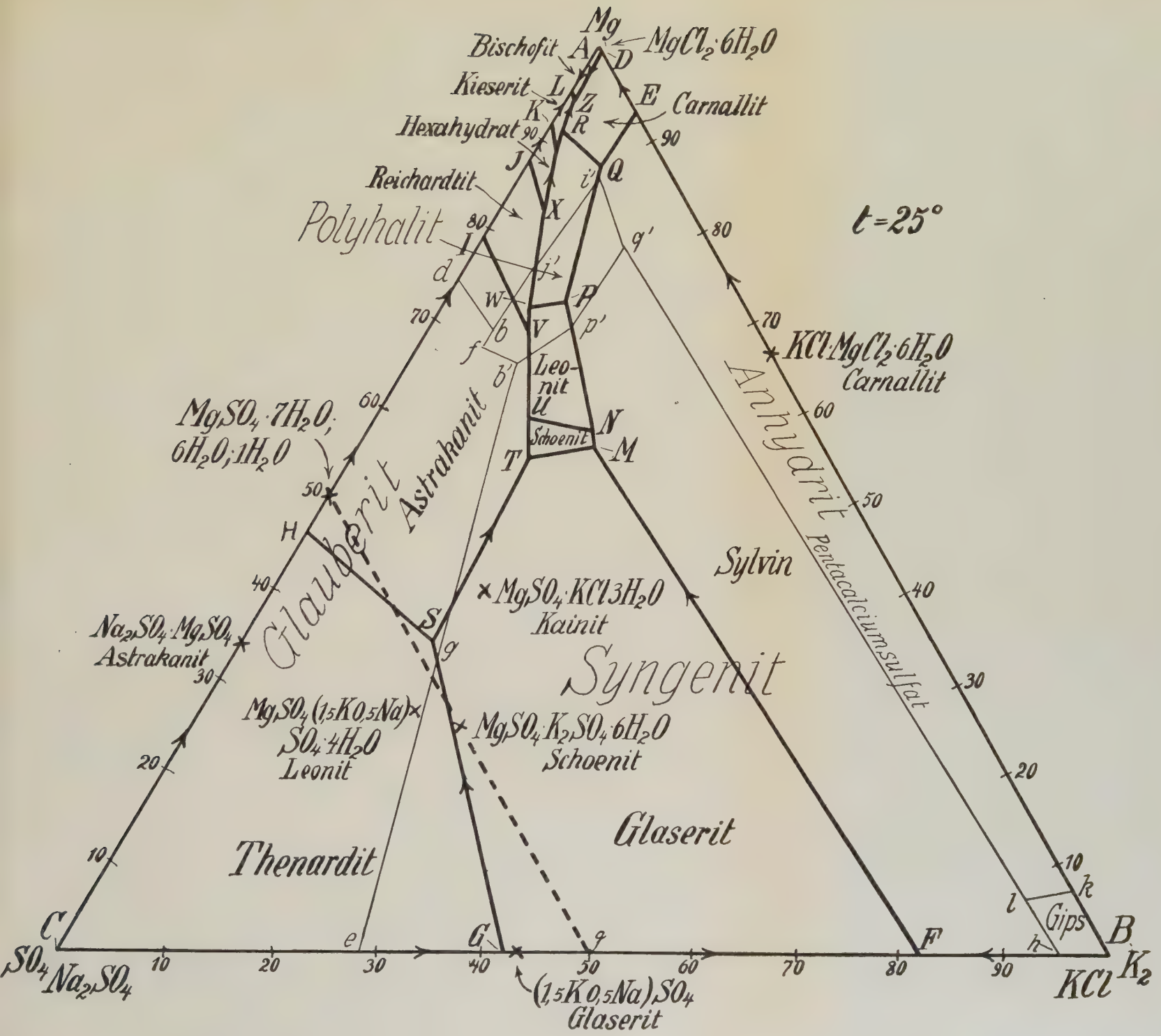

Mg
Bischofit
A
D
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Kieserit
L
Z
E
Carnallit
K
R
Hexahydrat
90
90
J
Q
i'
Reichardtit
X
Polyhalit
80
80
I
q'
t = 25°
d
j'
W
P
70
70
b
V
p'
f
Leo-
nit
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Carnallit
b'
U
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$;
$6H_2O$; $1H_2O$
60
60
Schoenit
N
M
T
Astrakanit
Anhydrit
50
50
H
Glauberit
Sylvin
Pentacalciumsulfat
40
40
$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$
Kainit
S
$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$
Astrakanit
g
Syngenit
30
30
$MgSO_4(1{,}5K\,0{,}5Na)$
$SO_4 \cdot 4H_2O$
Leonit
$MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$
Schoenit
20
20
Glaserit
Thenardit
10
10
k
l
Gips
h
C
e
G
g
F
B
$SO_4Na_2SO_4$
10
20
30
40
50
60
70
80
90
KCl K_2
$(1{,}5K\,0{,}5Na)SO_4$
Glaserit

Fig. 244

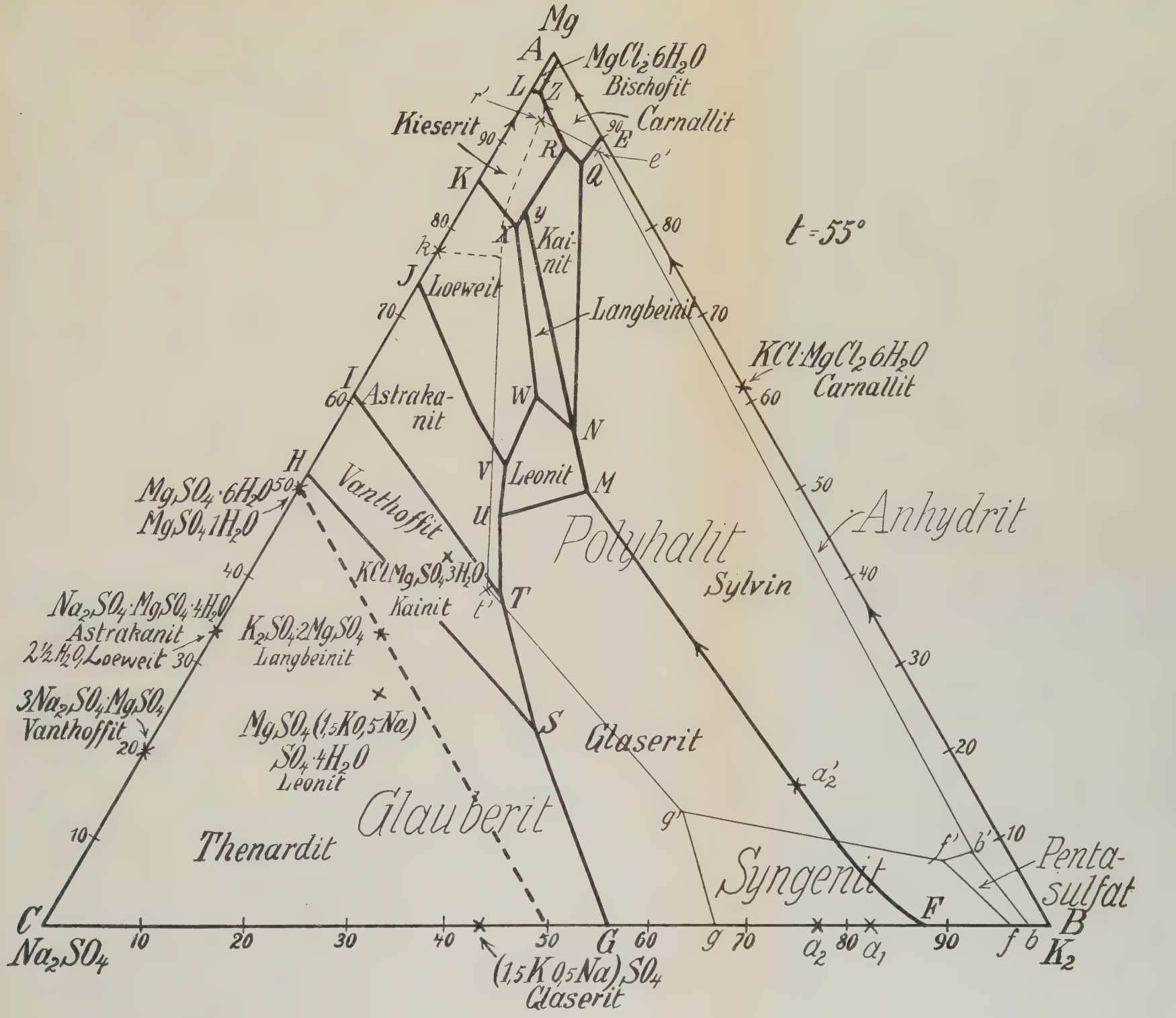

Mg
A
$MgCl_2 6H_2O$
Bischofit
L
Z
r'
Kieserit
90
Carnallit
90
E
R
e'
K
a
y
80
80
t = 55°
k
Kai-
nit
J
Loeweit
70
Langbeinit
70
$KCl·MgCl_2 6H_2O$
Carnallit
I
60
Astraka-
nit
W
60
N
H
V
Leonit
M
$MgSO_4·6H_2O$
$MgSO_4·1H_2O$
50
Vanthoffit
u
Polyhalit
50
Anhydrit
$KCl·MgSO_4·3H_2O$
Kainit
t'
T
40
40
$Na_2SO_4·MgSO_4·4H_2O$
Astrakanit
$2\frac{1}{2}H_2O$ Loeweit
$K_2SO_4·2MgSO_4$
Langbeinit
Sylvin
30
30
$3Na_2SO_4·MgSO_4$
Vanthoffit
20
$MgSO_4(1,5K\,0,5Na)$
$SO_4·4H_2O$
Leonit
S
Glaserit
20
a'_2
g'
10
Glauberit
Thenardit
f'
b'
10
Penta-
sulfat
Syngenit
C
F
B
Na_2SO_4
10
20
30
40
50
G
60
g
70
a_2
80
a_1
90
f
b
K_2
$(1,5K\,0,5Na)SO_4$
Glaserit

Fig. 245

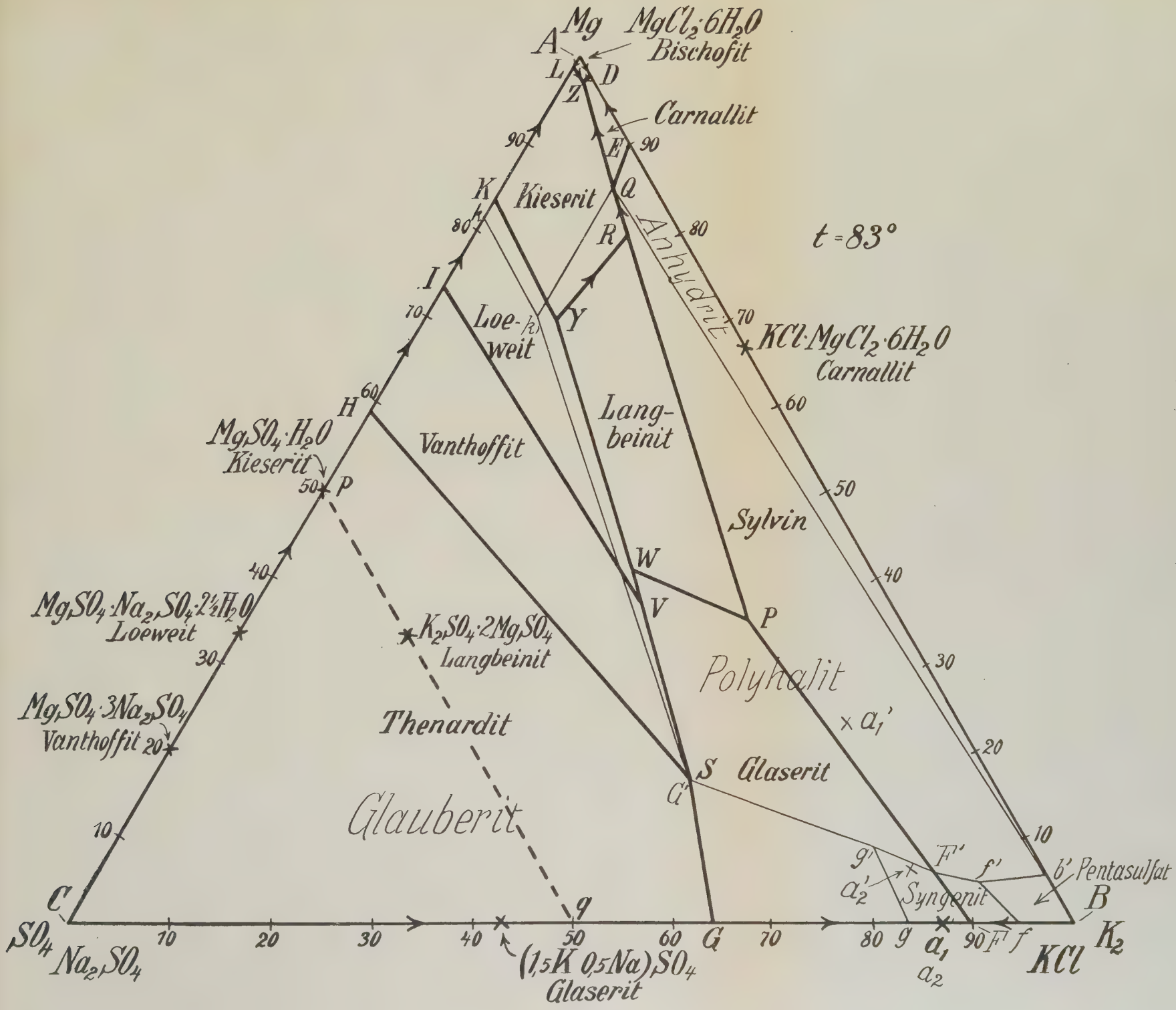

Mg
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Bischofit
A
L
Z
D
Carnallit
E
90
K
Kieserit
Q
R
80
Anhydrit
$t = 83°$
I
70
Loe-
weit
Y
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Carnallit
H
60
Lang-
beinit
$MgSO_4 \cdot H_2O$
Kieserit
Vanthoffit
50
P
Sylvin
W
V
P
40
$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$
Loeweit
$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$
Langbeinit
30
Polyhalit
a_1'
$MgSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$
Vanthoffit
20
Thenardit
S Glaserit
G'
Glauberit
10
g'
F'
f'
b' Pentasulfat
a_2'
Syngenit
C
B
SO_4
Na_2SO_4
10
20
30
40
50
q
60
G
70
80
g
a_1
a_2
90
F
f
K_2
KCl
$(1{,}5K\ 0{,}5Na)SO_4$
Glaserit

Fig. 246

nahmslos Steinsalz als wesentlichen Gemengteil enthalten. Weiterhin hat es sich bei der Untersuchung selbst herausgestellt, daß alle darin vorkommenden Bodenkörper mit NaCl paragenetisch verbunden auftreten können. Dieser Be-

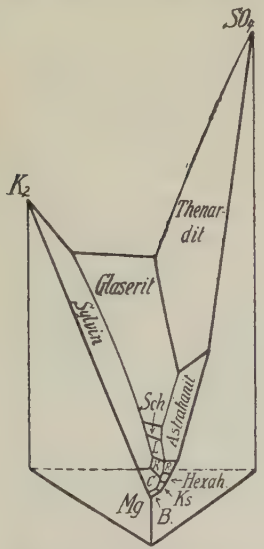


Fig. 247. Kristallisations-Diagramm der Meerwassersalze für t = 25° (nach JÄNECKE).

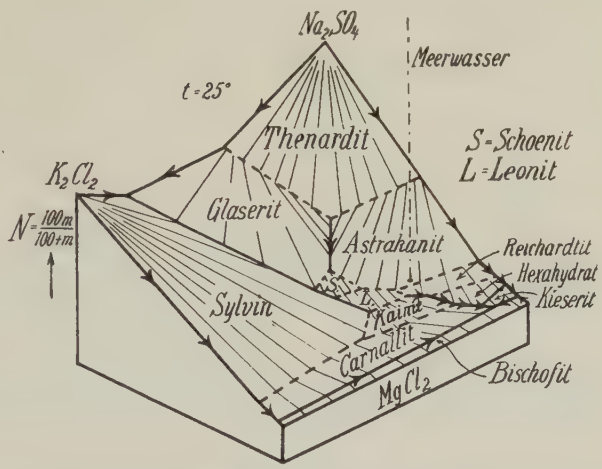


Fig. 248. Kristallisationsfelder der Meerwassersalze (außer Steinsalz) für t = 25° (nach JÄNECKE).

fund war von vornherein keineswegs etwa selbstverständlich; so wäre z. B. eine gleichzeitige Sättigung an KCl und Bischofit oder an Natriumsulfat und Kieserit eine Unmöglichkeit.

Trägt man wiederum nach dem Vorschlage von JÄNECKE und BOEKE die Zusammensetzung der Lösungen in ein gleichseitiges Dreieck mit den Komponenten $K_2^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4 ein, so gilt jedes Feld für die Sättigung an dem betreffenden in Fig. 243—246 (Tafeln am Schlusse des Buches) angegebenen Bodenkörper und Steinsalz. Die Menge des Natriums kann, ebenso wie diejenige des Wassers und des Chlors, nur aus den Analysentabellen der Originalarbeiten wiedergegeben werden, die Darstellung ist jedoch ein-

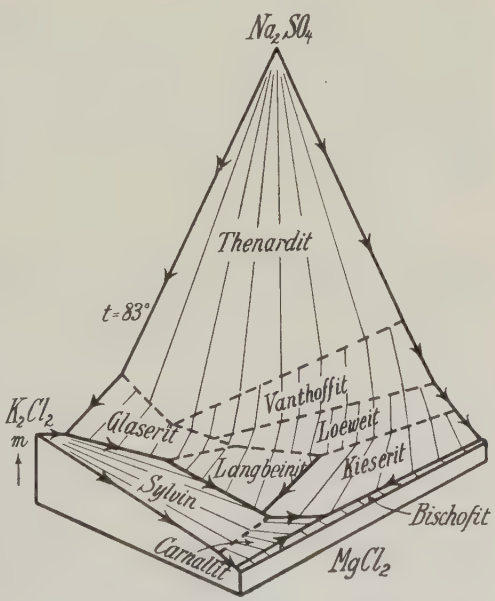


Fig. 249. Desgl. für t = 83°.

deutig und quantitativ und bietet alle Vorteile des homogenen dreieckigen Koordinatensystems (geradlinige Kristallisationsbahnen, Schwerpunktsprinzip für die Ermittlung der auskristallisierenden Mengen usw.)[1]).

In Fig. 247 ist die räumliche Darstellung der Kristallisationsfelder der Meerwassersalze für $t = 25^0$ wiedergegeben, und zwar mit Auftragung des Wassergehaltes der gesättigten invarianten Lösungen senkrecht zur Dreiecksfläche[2]).

Eine andere ebenfalls sehr zweckmäßige Art der räumlichen Darstellung der Kristallisationsverhältnisse bei den Meerwassersalzen gibt Fig. 248 wieder[3]); wir erkennen darin die Auffassung der Gleichgewichte im System $(Na_2^{\cdot\cdot}, K_2^{\cdot\cdot}, Mg^{\cdot\cdot})—(SO_4'', Cl_2'')—H_2O$ im Sinne eines einfachen reziproken Salzpaares. Die Modelle besitzen daher in ihren Querschnitten große Ähnlichkeit mit der Fig. 241 für das System ohne Berücksichtigung des Natriumgehaltes, und besonders ist die Übersichtlichkeit der Kristallisationsbahnen eine vorzügliche. In dem Diagramm für $t = 25^0$ ist die Ordinate des Wassergehaltes die Molekülzahl N (s. o.), in Fig. 249 für $t = 83^0$ ist die Zahl m eingesetzt.

Ein bezeichnender Unterschied der Fig. 243—246 gegenüber der entsprechenden Darstellung Fig. 242 (S. 468) (ohne Berücksichtigung des Natriums) besteht darin, daß auch Lösungen mit mehr als 50% SO_4'' (berechnet auf $K_2^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot} + SO_4'' = 100$) nunmehr in Betracht kommen, weil der Überschuß an SO_4'', der nicht von $K_2^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ gebunden wird, durch $Na_2^{\cdot\cdot}$ gesättigt werden kann.

So lassen sich Lösungen rechts von der gestrichelt eingetragenen Linie pq in Fig. 246 so deuten, daß alles Na in der Lösung an Chlor gebunden ist, K_2 und Mg teilweise an Chlor und teilweise an SO_4'' (natürlich abgesehen von den elektrolytischen Spaltungen). Auf der gestrichelten Linie selbst kann die Lösung aus K_2SO_4, $MgSO_4$ und NaCl gebildet werden, und links von der Linie pq aus K_2SO_4, $MgSO_4$, Na_2SO_4 und NaCl. Im Eckpunkte C findet somit das Salz Na_2SO_4 seinen darstellenden Punkt. Die feinen Linien in Fig. 243—246 gelten für die Kalksalze und kommen daher zunächst noch nicht in Frage.

---

[1]) S. dazu besonders die Ausführungen in H. E. Boekes Schlüssel zur Beurteilung des Kristallisationsverlaufes der bei der Kalisalzverarbeitung vorkommenden Lösungen, Halle a. S. 1910; E. Jänecke, Entstehung der deutschen Kalisalzlager, 1915, S. 29—41.

[2]) Nach E. Jänecke, Entstehung der deutschen Kalksalzlager, 1915, 18; Modell dieser Art bei Dr. F. Krantz-Bonn zu beziehen.

[3]) Gleichfalls nach E. Jänecke, Gesättigte Salzlösungen, 1908, 163ff.; andere Darstellungsarten derselben Gleichgewichte in dem allgemeinen doppelt-ternären System, d. h. in den Gleichgewichten zwischen den drei Chloriden und den drei Sulfaten, s. bei E. Jänecke, ebendort S. 174—179; Kali **14**, 1920, 140—147; 158—165; 176—184; Zeitschr. f. anorg. Ch. **100**, 1917, 176ff.; **53**, 1907, 319—326; Zeitschr. f. phys. Ch. **82**, 1913, 24ff.; D'Ans, Kali **9**, 1915, H. 16. Die Dreiecksdarstellung für die Isothermen ergibt sich aus den doppelt-ternären als ein besonderer Spezialfall der orthogonalen Projektion. — E. Jänecke gab 1917 und 1918 einen abschließenden umfassenden Überblick über die gesamten Lösungen ozeanischer Salze in ihren Kristallisationserscheinungen zwischen 0° und 120° (bei einzelnen auch noch höher) unter besonderer Berücksichtigung des Wasser- und des NaCl-Gehaltes der invarianten Lösungen; s. Zeitschr. f. anorg. Ch. **100**, 1917, 161—175, 176—236; **102**, 1918, 41—65; **103**, 1918, 1—54.

VAN'T HOFF c. s. arbeitete zunächst das System nur für die Temperaturen von 25° und 83° vollständig aus. Später gab J. D'ANS auch noch die Zahlen für t = 0° und t = 55°[1]), welche uns die Möglichkeit geben, das gesamte Raumdiagramm der Kalisalzgleichgewichte von 0—83° zu überschauen. Weiterhin stellte bereits VAN'T HOFF c. s. die zwischen 25° und 83° liegenden Temperaturen fest, bei welchen bestimmte Bodenkörper als stabile Phasen verschwinden und andere an ihre Stelle treten, oder die Paragenesen sich ändern (also vorher in einer Grenzlinie zusammenstoßende Felder zweier Bodenkörper von einer bestimmten Temperatur an dies nicht mehr tun, umgekehrt neue Paragenesen sich einstellen, vergl. oben das System $(K_2^{\cdot\cdot}, Na_2^{\cdot\cdot}) — (Cl_2^{\cdot\cdot}, SO_4^{\cdot\cdot})$. Im Verein mit den neueren Daten von D'ANS genügen diese Angaben, um in der Tat das Raumdiagramm im Prisma mit der Temperatur als Vertikalachse und der Konzentration als Grundfläche alle dazwischenliegenden Gleichgewichte zu interpolieren (s. o. die Übersicht von JÄNECKE 1918).

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Koordinaten der invarianten Punkte in den Fig. 243—246 nach der Umrechnung aus den unmittelbaren analytischen Daten; für t = 0°, t = 25°, t = 55° und t = 83° nach den Angaben von D'ANS, berechnet von E. JÄNECKE.

Die der Felderteilung in Fig. 243—246 zugrunde liegenden Löslichkeitsdaten sind in den Originalarbeiten nachzusehen. Einer Anregung von VAN'T HOFF zufolge sind eine Anzahl Löslichkeitsbestimmungen bei 25° und 83° unter der Leitung von GUTBIER von dessen Schülern wiederholt worden. Die neueren Ergebnisse stimmen mit den Angaben von VAN'T HOFF wesentlich überein. Eine erhebliche Abweichung fand dagegen J. D'ANS in der Bestimmung des Punktes I im Diagramm für t = 25°; die neuere Bestimmung fügt sich jedenfalls weit besser in den Rahmen des Ganzen als die ursprüngliche Bestimmung von VAN'T HOFF.

Ein Beispiel der Benutzung der Diagramme zur Ermittlung von Kristallisationsvorgängen wird unten angeführt werden, wenn auch die Kalksalze noch mit in Betracht gezogen sind (S. 487f.).

Punkte in Fig. 243	Sättigung an Chlornatrium und	t = 0°		
		K_2	Mg	SO_4
A	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	100	—
B	KCl	100	—	—
C	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	—	100
D	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + Carnallit	0,2	99,8	—
E	KCl + Carnallit	5,5	94,5	—
F	KCl + Glaubersalz	79,5	—	20,5
H	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + Glaubersalz	—	77	23
L	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	96,5	3,5
M	KCl + Glaubersalz + Schoenit	18	62	20
N	KCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + Schoenit	8,5	81	10,5
S	Glaubersalz + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + Schoenit	12	63	25
T	KCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + Carnallit	5,5	89	5,5
Z	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + Carnallit	0,2	94,4	5,4

[1]) Dissertationen von J. RÖLL, F. KÜNNETH, W. GRÜNEWALD, E. WOLLNER, E. DEBLER, Erlangen 1913.

Punkte in Fig. 244	Sättigung an Chlornatrium und	t = 25°		
		K_2	Mg	SO_4
A	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	—	100	—
B	KCl	100	—	—
C	Na_2SO_4	—	—	100
D	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + Carnallit	0,5	99,5	—
E	KCl + Carnallit	7	93	—
F	KCl + Glaserit	81,5	—	18,5
G	Na_2SO_4 + Glaserit	42	—	58
H	Na_2SO_4 + Astrakanit	—	46	54
I	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Astrakanit	—	78,5	21,5
J	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	—	87	13
K	$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + Kieserit	—	90,5	9,5
L	Kieserit + $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	—	95,5	4,5
M	KCl + Glaserit + Schoenit	22	56	22
N	KCl + Leonit + Schoenit	21	58	21
P	KCl + Leonit + Kainit	11	72	17
Q	KCl + Carnallit + Kainit	7	87	6
R	Carnallit + Kieserit + Kainit	1	91	8
S	Na_2SO_4 + Glaserit + Astrakanit	17,5	34,5	48
T	Glaserit + Schoenit + Astrakanit	16,5	54,5	29
U	Leonit + Schoenit + Astrakanit	14,5	59	26,5
V	Leonit + $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Astrakanit	8,5	70	21,5
W	Leonit + $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Kainit	8	70,5	21,5
X	$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Kainit	4	82	14
Y	$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + Kieserit + Kainit	2	88	10
Z	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + Kieserit + Carnallit	0,5	95	4,5

Koordinaten für die Kristallarten

	Zusammensetzung	K_2''	Mg''	SO_4''
Thenardit	Na_2SO_4	—	—	100
Reichardtit	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	—	50	50
Hexahydrit	$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	—	50	50
Kieserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$	—	50	50
Glaserit	(1,5 K, 0,5 Na) SO_4	43	—	57
Carnallit	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	33,5	66,5	—
Schoenit	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$	25	25	50
Astrakanit	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$	—	33,5	66,5
Leonit	(1,5 K, 0,5 Na) $SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$	20	26,5	53,5
Kainit	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$	20	40	40
Loeweit	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2^1/_2\,H_2O$	—	33,5	66,5
Langbeinit	$K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$	16,5	33,5	50
Vanthoffit	$3\,Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$	—	20	80

Punkte in Fig. 245	Sättigung an Chlornatrium und	t = 55°		
		$K_2^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	SO_4''
A	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	100	—
B	KCl	100	—	—
C	Na_2SO_4	—	—	100
D	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + Carnallit	0,5	99,5	—
E	KCl + Carnallit	9,5	90,5	—
F	KCl + Glaserit	87,5	—	12,5
G	Na_2SO_4 + Glaserit	56	—	44
H	Na_2SO_4 + Vanthoffit	—	52	48
I	Astrakanit + Vanthoffit	—	61	39
J	Loeweit + Astrakanit	—	74	26
K	Loeweit + $MgSO_4 \cdot H_2O$	—	85,5	14,5
L	$MgSO_4 \cdot H_2O$ + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	96	4
M	KCl + Glaserit + Leonit	29	50	21
N	Leonit + Kainit + Langbeinit + KCl	24	56	20
Q	KCl + Kainit + Carnallit	9,5	87	3,5
R	$MgSO_4 \cdot H_2O$ + Carnallit + Kainit	7	89,5	3,5
S	Na_2SO_4 + Glaserit + Vanthoffit	37	23	40
T	Astrakanit + Glaserit + Vanthoffit	26	38	36
U	Astrakanit + Glaserit + Leonit	21,5	47	31,5
V	Astrakanit + Loeweit + Leonit	19,5	52	28,5
W	Langbeinit + Loeweit + Leonit	18	61,5	20,5
X	$MgSO_4 \cdot H_2O$ + Loeweit + Langbeinit	7	79,5	13,5
Y[1])	$MgSO_4 \cdot H_2O$ + Kainit + Langbeinit	5	84	11
Z	$MgSO_4 \cdot H_2O$ + Carnallit + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,2	96,2	3,6

Punkte in Fig. 246	Sättigung an Chlornatrium und	t = 83°		
		$K_2^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	SO_4''
A	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	—	100	—
B	KCl	100	—	—
C	Na_2SO_4	—	—	100
D	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + Carnallit	1,5	98,5	—
E	KCl + Carnallit	10	90	—
F	KCl + Glaserit	89,5	—	10,5
G	Na_2SO_4 + Glaserit	64,5	—	35,5
H	Na_2SO_4 + Vanthoffit	—	59	41
J	Loeweit + Vanthoffit	—	73,5	26,5
K	Loeweit + Kieserit	—	83,5	16,5
L	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + Kieserit	—	99	1
P	KCl + Glaserit + Langbeinit	50,5	34,5	15
Q	KCl + Carnallit + Kieserit	11	84,5	4,5
R	KCl + Langbeinit + Kieserit	15	80	5
S	Glaserit + Na_2SO_4 + Vanthoffit	52,5	17,5	30
V	Glaserit + Loeweit + Vanthoffit	38	37	25
W	Glaserit + Loeweit + Langbeinit	35	41	24
Y	Kieserit + Loeweit + Langbeinit	13	69,5	17,5
Z	Carnallit + Kieserit + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,5	97,5	1

[1]) Nach der Zahlenangabe bei D'ANS ergäbe sich bei Y ein Knickpunkt mit einspringendem Winkel, was zu Widersprüchen führt. Eine geringe Zunahme des $K_2^{\cdot\cdot}$-Gehaltes behebt diese Schwierigkeit (so in Fig. 245 eingetragen).

Vergleicht man die beiden Diagramme Fig. 244 für 25° und Fig. 246 für 83°, so zeigt es sich, daß die Temperatur einen großen Einfluß auf die Art der Kristallisation ausübt. Allgemein gilt die Regel, daß wasserfreie und wasserärmere Salze bei höherer Temperatur, wasserreichere bei niederer Temperatur stabil sind. Entsprechend schrumpft das Sättigungsfeld eines wasserreichen Bodenkörpers wie etwa Reichardtit, Schoenit, Kainit bei Temperaturerhöhung ein, um bei einer gewissen Temperatur vollständig zu verschwinden, während umgekehrt für wasserarme und -freie Verbindungen wie Kieserit, Loeweit, Langbeinit ein Existenzfeld meist erst von einer gewissen Temperatur an auftritt und sich dann bei weiterer Temperaturerhöhung allmählich vergrößert. Einige der Bodenkörper können im ganzen untersuchten Temperaturgebiet, also von 0° bis 83° aus geeigneten Lösungen kristallisieren.

Von diesen Gesichtspunkten aus hat VAN'T HOFF das hauptsächlich erforschte Gebiet von 25° bis 83° in drei Perioden eingeteilt:

Erste Periode: Fortfallen von Schoenit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ bei 26°;
(25° bis 37°) „ „ Reichardtit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bei 31°;
„ „ Magnesiumsulfathexahydrat[1]) bei 35,5°;

Zweite Periode: Auftreten von Langbeinit $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ bei 37°;
(37° bis 55°) „ „ Loeweit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2^1/_2H_2O$ bei 43°;
„ „ Vanthoffit $MgSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ bei 46°;

Dritte Periode: Fortfallen von Astrakanit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4\,4H_2O$ bei 60°;
(55° bis 83°) „ „ Leonit $(K, Na)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ bei 61,5°;
„ „ Kainit $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ bei 83°.

Unterhalb von 25° liegen noch die folgenden Minimal- und Maximaltemperaturen für die Bildung bestimmter Kristallarten:

Untere Bildungstemperatur für Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ bei 18°;
„ „ „ Leonit $(K, Na)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ bei 18°;
„ „ „ Thenardit Na_2SO_4 bei 13,5°;
„ „ „ das Hexahydrat $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ bei 13°;
„ „ „ Astrakanit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ bei 4,5°;
Obere „ „ Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ bei 18°[2]);
„ „ „ Kainit $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ bei 85° in Na-freier, bei 83° in NaCl-haltiger Lösung;

---

[1]) Das Salz $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ist noch nicht in den Kalisalzlagerstätten angetroffen worden, wurde aber von A. A. JOHNSTON als Mineral aus einem veränderten Schiefergestein von Bonaparte River, Brit.-Col. beschrieben und Hexahydrit genannt (vergl. Ref. N. Jahrb. f. Min. **1913**, I, 213).

[2]) Neben einer rein wässerigen Lösung ist Glaubersalz bis 32,4° stabil. Diese Temperatur wird durch die Lösungsgenossen geändert, weil das Wasser der flüssigen Phase auch ein Bestandteil des Glaubersalzes ist (vergl. hierzu S. 364).

Untere Bildungstemperatur für Kainit bei ca. 13° im System (K_2··Mg··) — (Cl_2″, SO_4″)[1]).

In Fig. 250 ist der Temperaturbereich für die Bildung der einschlägigen Bodenkörper (immer aus einer gleichzeitig an NaCl gesättigten Lösung) graphisch dargestellt. Diese Minimal- und Maximaltemperaturen für die Bildung gewisser Salze (nicht für ihre Weiterexistenz oder Haltbarkeit; denn z. B. ist Langbeinit in trockener Atmosphäre auch bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt lange haltbar) sind wichtige Fixpunkte für das geologische Thermometer in den Kalisalzlagerstätten, besonders weil bei den reaktionsfähigen Chloriden und Sulfaten die Entstehung von Verbindungen außerhalb ihres Stabilitätsgebietes nur wenig zu befürchten ist. So läßt das Auftreten von Vanthoffit in den Salzlagerstätten auf eine Minimaltemperatur von 46° schließen, allerdings nicht bei der primären Bildung aus dem eingedunsteten Meerwasser, sondern bei der späteren Metamorphose (vergl. S. 490 ff.). Umgekehrt bedingt das reichliche Vorhandensein von Schoenit in den „Salzhüten“ eine Maximaltemperatur von 26° für die Bildung der letzteren. Wir kommen auf diese Verhältnisse weiter unten noch ausführlich zurück.

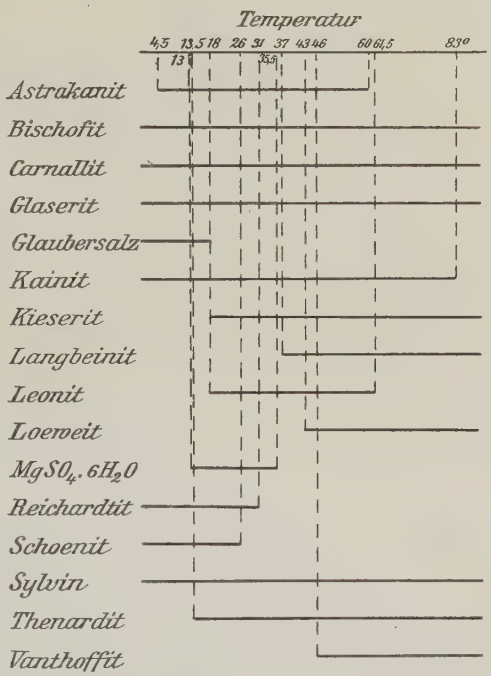


Fig. 250. Bildungsgebiete der Salzmineralien bei Anwesenheit von NaCl.

Mit geringerer Sicherheit als das Vorkommen einzelner Mineralien sind auch die Paragenesen im Salzgestein für das geologische Thermometer zu verwenden. Bei der primären Bildung aus einer einheitlichen Lösung kann man zwar annehmen, daß sich stabile Mineralkombinationen abscheiden, bei der späteren Umbildung (Metamorphose oder Metathese im Sinne Stelzners) der Salzgesteine können jedoch auffallende Ungleichgewichte auch bei den reaktionsfähigsten Körpern des Salzgebirges (vergl. Tachhydrit, S. 497) sich bilden und bestehen bleiben. In dieser Hinsicht ist also bei Anwendungen des „geologischen Thermometers“ auf das Naturvorkommen Vorsicht geboten.

[1]) Nach J. D'Ans, Kali **9**, 1915, H. 13. Kainit ist in diesem System also nur zwischen 13° und 85° neben den Lösungen existenzfähig.

Nur solche Salze können (wenn Gleichgewicht vorausgesetzt wird) bei einer gegebenen Temperatur paragenetisch auskristallisieren, deren Sättigungsfelder im Diagramm für diese Temperatur eine Grenzlinie oder einen Punkt gemeinsam haben. Zur Darstellung dieser Verhältnisse benutzte VAN'T HOFF paragenetische Schemata wie sie in Fig. 251 bis 253 für das Verschwinden des Schoenitfeldes wiedergegeben sind. Bei 25,5° wird die Paragenese von Leonit und Glaserit möglich, zugleich können bei dieser Temperatur sechs Phasen (Lösung, KCl, Leonit,

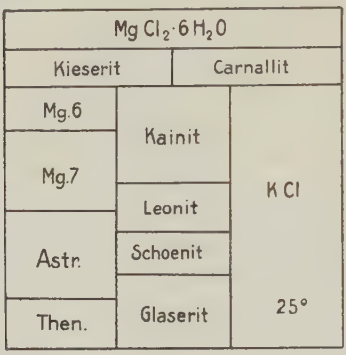


Fig. 251.

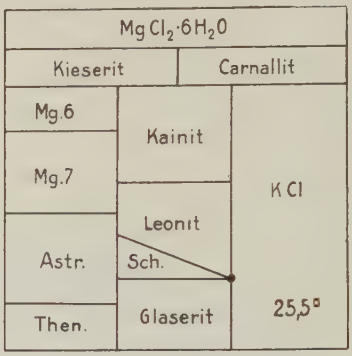


Fig. 252.

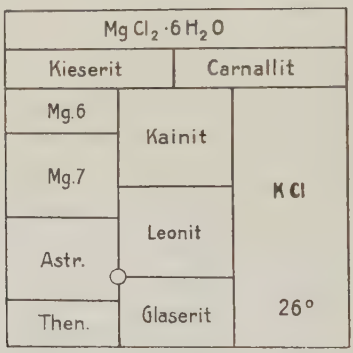


Fig. 251—253. Paragenetische Schemata im Temperaturbereich von 25—26° (nach VAN'T HOFF).

Schoenit, Glaserit und NaCl) in dem Fünfstoffsystem ($K_2^{\cdot\cdot}$, $Na_2^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$) — (Cl_2'', SO_4'') — H_2O koexistieren. Wäre der äußere Dampfdruck gleich dem Dampfdruck der Lösung, so wäre außerdem die Dampfphase möglich, was das System zu einem invarianten machte. Auch die Temperatur von 26° ist ein derartiger „Fünfsalzpunkt" (Fig. 253). Die Änderung der Paragenesen kann außer durch das Fortfallen von Bildungsfeldern auch durch die Verschiebung der Grenzlinien erfolgen, wobei intermediär immer ein Fünfsalzpunkt auftritt. Die wichtigsten von VAN'T HOFF c. s. festgestellten Änderungen der Paragenesen durch die Verschiebung der Feldergrenzen sind die folgenden (die rechts angegebene Kombination gilt jeweils für die höhere Temperatur):

Schoenit + Chlorkalium bei 25,5° → Leonit + Glaserit;
Reichardtit + Kainit bei 27° → $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + Leonit;
Reichardtit + Leonit bei 27,5° → $MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + Astrakanit;
$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + Kainit bei 31,5° → Kieserit + Leonit;
$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ + Leonit bei 32° → Kieserit + Astrakanit;
Kieserit + Leonit bei 37,5° → Astrakanit + Langbeinit;
Astrakanit + Langbeinit bei 47° → Loeweit + Leonit;
Astrakanit + Thenardit hört bei 48,5° durch das Dazwischentreten des Vanthoffitfeldes auf;
Kieserit + Astrakanit hört bei 49° durch das Dazwischentreten des Loeweitfeldes auf;
Leonit + Kainit bei 55° → Langbeinit + Sylvin;
Leonit + Astrakanit bei 56,5° → Loeweit + Glaserit;
Glaserit + Astrakanit bei 59,5° → Loeweit + Vanthoffit;
Leonit + Sylvin bei 60,5° → Langbeinit + Glaserit;
Carnallit + Kainit bei 72° → Kieserit + Sylvin.

Besonders die zuletztgenannte Temperatur von 72° für die beginnende Paragenese von Kieserit und Sylvin (immer mit Steinsalz) hat eine erhebliche Bedeutung, weil diese Salzkombination im Hartsalz eine große Verbreitung besitzt und keineswegs als eine durchwegs instabile Salzformation angesprochen werden kann. Der neuerdings besonders betonte Begriff der Salzmetamorphose (-Metathese) hat für diese vielfach erörterte Erscheinung eine ungezwungene Erklärung gegeben.

3. Mischkristallbildung bei den Salzmineralien. Leonit und Astrakanit, Glaserit als Mischkristalle

Die Mineralien der Kalisalzlagerstätten zeigen bei den wesentlichen Komponenten nur eine geringe Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen (Accessorien wie Brom, Ammonium, Eisen z. T. sind in isomorpher Vertretung von bezw. Chlor, Kalium und Magnesium vorhanden, s. u.). Dies erleichtert die Untersuchung der Salzgesteine im Vergleich zu derjenigen der Eruptivgesteine ganz wesentlich, was um so mehr ins Gewicht fällt, als die bei den letzteren häufigen diagnostischen Merkmale der Farbe und des Pleochroismus gewisser Gemengteile bei den Salzmineralien fast völlig fehlen. Einige Fälle von Mischkristallbildung sind jedoch auch bei den Salzmineralien beobachtet worden und zwar 1. beim Leonit und Astrakanit, und 2. beim Glaserit.

Leonit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$, kann Natrium in isomorpher Vertretung des Kaliums bis zum Höchstgehalt von etwa einem Viertel des letzteren aufnehmen. Bei Anwesenheit von Chlornatrium scheiden sich nur die gesättigten Mischkristalle aus; der Leonit ist deshalb in Fig. 244 und in der Tabelle S. 474 als (1,5 K, 0,5 Na) $SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$ eingetragen. Viel geringer als beim Leonit ist die Fähigkeit zur Mischkristall-

bildung im Astrakanit, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$. Nach VAN'T HOFF kann von diesem Material nur etwa 1% K_2SO_4 in fester Lösung aufgenommen werden. Durch ultramikroskopische Beobachtung der Mischkristalle von Leonit und Astrakanit kam E. SOMMERFELDT[1]) zu annähernd dem gleichen Ergebnis.

Über die Mischkristallbildung zwischen Na_2SO_4 und K_2SO_4 im Glaserit hat R. NACKEN[2]) durch eine thermische Untersuchung des trockenen Systems Na_2SO_4—K_2SO_4 und der wässerigen Lösungen dieser Komponenten Klarheit verschafft. Die Diagramme sind in Fig. 254 und 255 wiedergegeben. Die Schmelzen erstarren zu einer stetigen Reihe von Mischkristallen (in Fig. 111 auf S. 155 auf einer der Seiten des Prismas eingetragen), die bei der weiteren Abkühlung Umwandlungs-[3]) und Entmischungserscheinungen zeigen. Der hexagonale Glaserit ist die Verbindung[4]) $Na_2SO_4 \cdot 3\,K_2SO_4$ (als solche ist er in den Diagrammen der Fig. 111 und 254 auch eingetragen) und hat die Fähigkeit mit zunehmender Temperatur zunächst stark zunehmende Mengen von Na_2SO_4, dagegen kein KSO_4 in fester Lösung aufzunehmen. Unterhalb 10° sind keine Mischkristalle mehr möglich, und es besteht nur noch die reine Verbindung $Na_2SO_4 \cdot 3\,K_2SO_4$. Die Lage des Glaseritpunktes in Fig. 244 und 246 ist somit etwas variabel, durch den Überschuß an NaCl dürfen aber immer nur die gesättigten Mischkristalle als Bodenkörper auftreten.

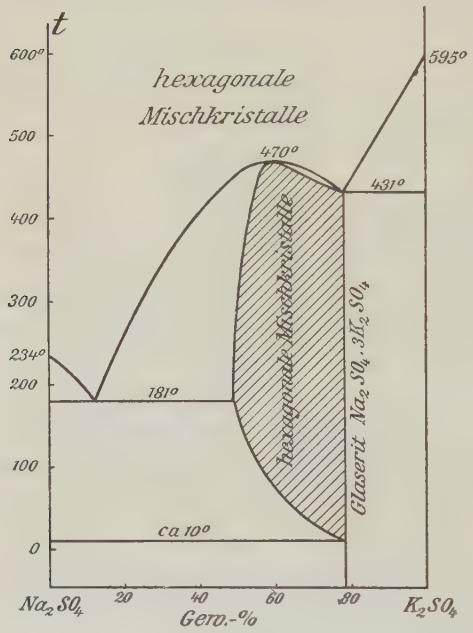


Fig. 254. Glaserit im System K_2SO_4-Na_2SO_4 (nach NACKEN).

[1]) E. SOMMERFELDT, Zeitschr. f. anorg. Ch. **69**, 1910, 47.

[2]) R. NACKEN, Sitzgs.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1910**, 1016; N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **24**, 1907, 55.

[3]) Eine weitere ganz schwache Umwandlung des Natriumsulfates beobachtete E. JÄNECKE, Zeitschr. f. phys. Ch. **91**, 1916, 548—569.

[4]) Herrn JÄNECKE verdanke ich den Hinweis, daß diese Annahme des Glaserits als Verbindung von ihm nicht geteilt wird, daß er ihn vielmehr als einen Mischkristall betrachtet (s. Zeitschr. f. phys. Ch. **64**, 1908, 350; Kali **2**, 1908, 210). Es ist auch möglich, daß die Umwandlungserscheinungen in den erstarrten Mischkristalen K_2SO_4-Na_2SO_4 auf die Entmischungen zurückzuführen sind, wie solche bei derartigen Systemen häufig auftreten.

4. Mitberücksichtigung des Calciums

Das wichtigste Calciumchloridmineral der Kalisalzlagerstätten ist der Tachhydrit, $CaCl_2$, 2 $MgCl_2 \cdot 12\ H_2O$, der somit als ein Calcium-Carnallit aufgefaßt werden kann. Der Tachhydrit bildet sich erst ober-

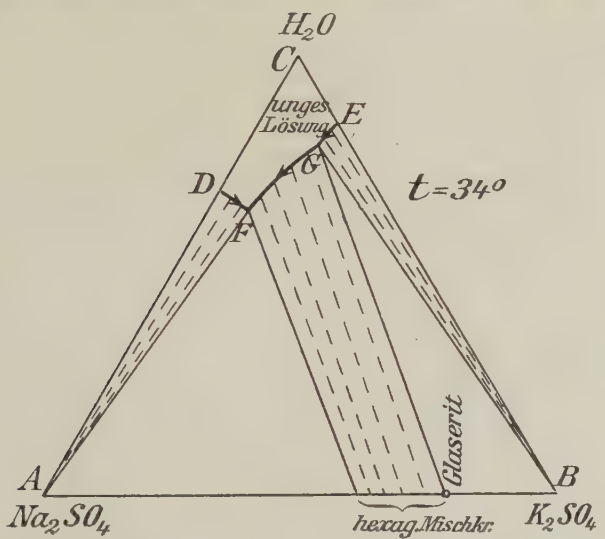


Fig. 255. Isotherme des Systems Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O.

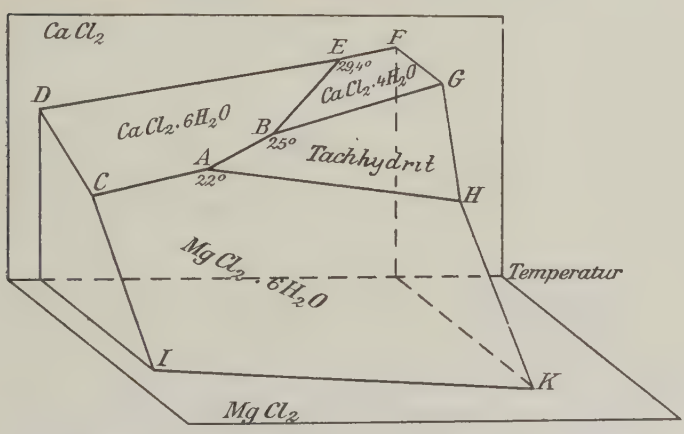


Fig. 256. System $MgCl_2$-$CaCl_2$-H_2O (Tachhydritdiagramm).

halb 22° aus den beiden Komponenten, wie es das räumliche Diagramm des Systems $CaCl_2$—$MgCl_2$—H_2O in Fig. 256 zeigt (die Temperaturachse liegt horizontal, $MgCl_2$-Gehalt als Abszisse, $CaCl_2$-Gehalt als Ordinate). Die Lösung A hat die Zusammensetzung auf 1000 Mole H_2O : 92,5 Mole $CaCl_2$; 49 Mole $MgCl_2$, enthält somit einen großen Überschuß von $CaCl_2$ im Vergleich zu der Zusammensetzung des Tachhydrits. Eine Isotherme zwischen 22° und 25° entspricht dem Carnallitschema (Fig. 237, S. 462).

Von besonderem Interesse für das natürliche Vorkommen sind die Paragenesen, welche bei den Salzen Sylvin, Carnallit, Bischofit und Tachhydrit möglich sind, also die Gleichgewichte im System ($K_2^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$)—(Cl''_2)—H_2O. Die sehr geringe Löslichkeit des Natriumchlorids in den stark Mg- und Ca-haltigen Lösungen macht dessen Gegenwart unwesentlich. In Fig. 257 ist das paragenetische Schema für jene Komponenten, das nach VAN'T HOFF sowohl für 25° wie für 83° gilt, wiedergegeben. Die Paragenese von Sylvin und Tachhydrit ist demnach als Gleichgewichtszustand unmöglich; diese beiden Salze in Berührung mit der gesättigten Lösung müssen sich zu Carnallit und Chlorcalcium umsetzen (vgl. S. 497). Tachhydrit schmilzt inkongruent bei

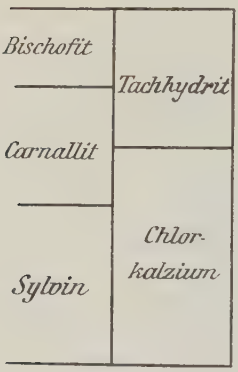


Fig. 257. Paragenetisches Schema für die chloridischen Kalksalze.

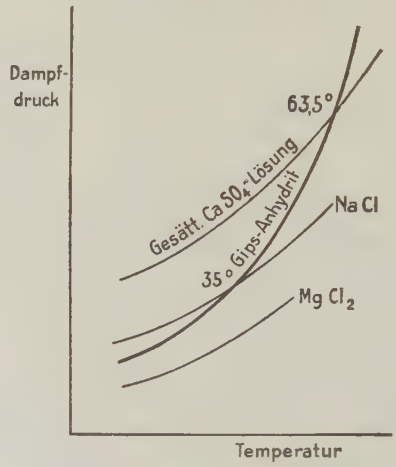


Fig. 258. Bildung von Gips oder Anhydrit aus Lösungen.

ca. 120° zu einem Gemenge von $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und einer Schmelzlösung.

Eine weitere wichtige Frage betrifft das Stabilitätsverhältnis von Anhydrit und Gips. Die Gleichgewichte stellen sich im System $CaSO_4$—H_2O beim Vorhandensein eines zweiwertigen Metalles und einer zweibasischen Säure nur sehr langsam ein, es gelang jedoch VAN'T HOFF mit mehreren seiner Schüler[1]), diese Beziehungen durch Tensimeterversuche zu ermitteln. In Fig. 258 sind die Dampfdruckkurven einer gesättigten $CaSO_4$-Lösung, einer gleichzeitig an NaCl und einer gleichzeitig an $MgCl_2$ gesättigten Lösung eingetragen, außerdem stark ausgezogen die Dampfdruckkurve des Gipses. Bei 63,5° durchschneidet die letztere Kurve diejenige der $CaSO_4$-Lösung in reinem Wasser. Oberhalb von 63,5° ist somit der Dampfdruck des Gipses größer als derjenige der gesättigten Lösung, der Gips muß demnach in Berührung mit einer

[1]) J. H. VAN'T HOFF, E. F. ARMSTRONG, W. HINRICHSEN, F. WEIGERT und G. JUST, Zeitschr. f. phys. Ch. **45**, 1903, 257.

solchen Lösung in wasserfreien Anhydrit übergehen. Oberhalb 63,5° ist Anhydrit, unterhalb 63,5° Gips der stabile Bodenkörper neben einer rein wässerigen Lösung[1]).

Dampfdruck in mm Hg

Temperatur in °C	Wässerige Lösung	Gesättigte Lösung		Gips-Anhydrit
		mit NaCl	mit $MgCl_2\,6\,H_2O$	
0	4,57	4,2	1,34	2,06
5	6,51	5,0	1,96	3,17
10	9,14	6,9	2,82	4,79
15	12,7	9,5	4,00	7,12
20	17,4	13,0	5,6	10,5
25	23,5	17,5	7,76	15,1
30	31,5	23,4	—	21,6
35	41,8	31,0	—	30,5
40	54,9	40,8	—	42,5
50	92	68,3	—	79,7
60	149	111	—	143
65	187	139	—	175 ($63^1/_2$°)
70	233	173	—	—

Fig. 258 zeigt weiterhin, daß Gips neben einer gesättigten NaCl-Lösung schon oberhalb 35° instabil ist, und daß neben einer gesättigten $MgCl_2$-Lösung bereits oberhalb 0° Anhydrit und nicht Gips den stabilen Bodenkörper bildet. Die Tatsache, daß in den Kalisalzlagerstätten Anhydrit und nicht Gips als Gemengteil auftritt, erklärt sich mithin aus dem hohen Chloridgehalt der erzeugenden Laugen. Durch nachträgliche Einwirkung von Tagewässern, besonders dort, wo das Anhydritgestein infolge tektonischer Wirkungen zutage getreten ist (so am Rande des Harzes, des Kyffhäusergebirges), wandelt sich der Anhydrit häufig in Gips um[2]).

Bei 128—130° schmilzt der Gips inkongruent unter Abscheidung des Hydrates $CaSO_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ und einer äußerst verdünnten wässerigen $CaSO_4$-Lösung[3]).

[1]) S. a. C. Gaudefroy, Compt. rend. **158**, 1914, 2006; **159**, 1914, 263; die übrigen Zwischenhydrate des $CaSO_4$ wie Stuckgips, $CaSO_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$; Estrichgips, $CaSO_4$ und „löslicher Anhydrit" $CaSO_4$ sind instabile Phasen, die nur eine technische Bedeutung besitzen. S. dazu weiterhin die Ausführungen bei B. Neumann (Zeitschr. f. angew. Ch. **1921**, 441) und A. Moye (ebendort S. 498); nach M. von Glasenapp (Tonindustrie-Ztg. **1908**, 1197—1202; **1909**, 749—751) ist der Estrichgips ein komplexes Gemenge einer glasigen Grundmasse (basisches Calciumsulfat oder feste Lösung von CaO in $CaSO_4$) mit Körnchen und Stäbchen einer besonderen Modifikation des $CaSO_4$. Vergl. auch das S. 427 über kolloide Erscheinungen im System $CaSO_4$—H_2O beim Abbinden des Gipses Ausgeführte.

[2]) Über die Bildung der sog. „Jahresringe" im anhydrithaltigen Teile der Kalisalzlager s. J. D'Ans, Kali **9**, 1915, H. 16.

[3]) E. Jänecke, Kali **10**, 1916, 371; Zeitschr. f. phys. Ch. **90**, 1915, 265—279.

Punkte in Fig. 243	Sättigung an Chlornatrium und	t = 0°		
		K_2	Mg	SO_4
*b	Gips + Syngenit + KCl	93	—	7
*f	Gips + Syngenit + Glaubersalz	73	—	27
*o	Gips + Syngenit	88	—	12
*m	Gips + Syngenit + KCl + Schoenit	13,5	69,5	17
Punkte in Fig. 244	**Sättigung an Chlornatrium und**	**t = 25°**		
		K_2	Mg	SO_4
b	Glauberit + Polyhalit + Anhydrit + Astrakanit	6	69	25
d	Glauberit + Anhydrit + Astrakanit	—	74	26
e	Glauberit + Syngenit + Thenardit	28	—	72
f	Glauberit + Anhydrit + Polyhalit + Astrakanit	6	65,5	28,5
g	Glauberit + Syngenit + Glaserit	18	35	47
h	Syngenit + Gips + KCl	95,5	—	4,5
*i′	Polyhalit + Anhydrit + Kainit + KCl	7,5	85,5	7
*j′	Polyhalit + Anhydrit + Kainit + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	ca. 6	ca. 76	ca. 18
*b′	Glauberit + Syngenit + Polyhalit + Astrakanit	9	65,5	25,5
*p′	Polyhalit + Syngenit + KCl + Leonit	13	70	17
k	Gips + Anhydrit + KCl	ca. 93	ca. 7	ca. 0
l	Gips + Anhydrit + Syngenit + KCl	ca. 89	ca. 6	ca. 5
*q′	Polyhalit + Anhydrit + Syngenit + KCl	ca. 13,5	ca. 78	ca. 8,5
Punkte in Fig. 245	**Sättigung an Chlornatrium und**	**t = 55°**		
		K_2	Mg	SO_4
*c	Anhydrit + Glauberit	—	—	100
*g	Syngenit + Glauberit + Glaserit	67,5	—	32,5
*f	Syngenit + KCl + Pentasulfat	96,5	—	3,5
*b	Anhydrit + Pentasulfat + KCl	99	—	1
*a_1	Anhydrit + Pentasulfat + Glauberit	82,5	—	17,5
*a_2	Syngenit + Pentasulfat + Glauberit	77,5	—	22,5
*g′	Polyhalit + Glauberit + Syngenit + Glaserit	57	13	30
*f′	Polyhalit + Syngenit + Pentasulfat + KCl	86	7,5	6,5
*b′	Polyhalit + Anhydrit (?) + Pentasulfat + KCl	88	9	3
*a_2′	Polyhalit + Syngenit + Pentasulfat + Glauberit	67	16,5	16,5
*e′	Polyhalit + Anhydrit + Carnallit + KCl	10	89,5	0,5
*r′	Polyhalit + Anhydrit + Carnallit + Kieserit	3	92	5
*k	Glauberit + Anhydrit + Loeweit	—	77,5	22,5
*t′	Glauberit + Polyhalit + Astrakanit	25,5	38	36,5

* Neue Bestimmungen nach D'ANS.

Punkte in Fig. 246	Sättigung an Chlornatrium und	t = 83°		
		K_2	Mg	SO_4
b	Pentasulfat + Anhydrit + KCl	100	—	—
b_1	Polyhalit + Pentasulfat + Anhydrit + KCl .	94	6	—
f	Syngenit + Pentasulfat + KCl	95	—	5
f_1	Syngenit + Pentasulfat + Polyhalit + KCl . .	87,5	5,5	7
F_1	Syngenit + Polyhalit + KCl + Glaserit . . .	82,5	6,5	11
g	Syngenit + Glauberit + Glaserit	84	—	16
g_1	Syngenit + Glauberit + Polyhalit + Glaserit .	75,5	9,5	15
G_1	Polyhalit + Glauberit + Glaserit + Thenardit .	53,5	17	29,5
k	Anhydrit + Glauberit + Loeweit	—	81,5	18,5
k_1	Anhydrit + Glauberit + Polyhalit + Loeweit .	11	70,5	18,5
*c	Anhydrit + Glauberit	—	—	100
*a_1	Anhydrit + Glauberit + Pentasulfat	87	—	13
*a_2	Syngenit + Glauberit + Pentasulfat	87	—	13
*a_1'	Anhydrit + Glauberit + Pentasulfat + Polyhalit	66	23,5	10,5
*a_2'	Syngenit + Glauberit + Pentasulfat + Polyhalit	80	6,5	13,5

* Neue Bestimmungen nach D'ANS.

Die Mitberücksichtigung des Calciums im vollständigen System, wofür die Fig. 243—246 gelten (s. Tafeln am Schlusse des Buches), wird dadurch vereinfacht, daß Ca in SO_4''-haltiger Lösung nur in geringer Menge vorhanden sein kann, und daß die Gleichgewichte der übrigen Komponenten mithin durch die Gegenwart des Calciums nicht merklich beeinflußt werden. Dagegen ist die Form, in welcher das Calciumsalz als Bodenkörper auftritt, von den Lösungsgenossen abhängig: in kaliumreichen Lösungen ist der Syngenit, $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, in natriumreichen der Glauberit, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ stabil usw. Das Diagramm für die Kalksalze kann somit einfach auf die Diagramme Fig. 243—246 überzeichnet werden. Die Umgrenzung der Felder für die verschiedenen Ca-haltigen Bodenkörper ist in diesen Figuren mit dünnen Linien angegeben.

Die in Frage kommenden Kalksalze sind die folgenden:

Chlorcalcium-Hydrate[1]), $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$; $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$; $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$;

Tachhydrit, $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$;

Chlorocalcit[2]), $CaCl_2 \cdot KCl$;

[1]) Als Mineralien unbekannt.

[2]) Von SCACCHI als Mineral vom Vesuv beschrieben (vgl. F. ZAMBONINI, Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 270; Zeitschr. f. Krist. **55**, 1915, 292f.); von RENNER (Zentr.-Bl. f. Min. **1912**, 106) in der Kalisalzlagerstätte von Desdemona (im Leinetal) angetroffen und ohne Kenntnis des SCACCHIschen Minerals als Bäumlerit bezeichnet; von VAN'T HOFF nicht berücksichtigt.

Anhydrit, $CaSO_4$;
Gips, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$;
Glauberit, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$;
Syngenit, $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$;
Kaliumpentacalciumsulfat[1]), $5\,CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$;
Polyhalit, $2\,CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\,H_2O$;
?Krugit, $4\,CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Für die Umgrenzung der Felder der Kalksalze seien in vorstehender Tabelle die Koordinaten der Dreisalzpunkte angegeben, und zwar nach Umrechnung auf die Komponenten $K_2^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' in den koexistierenden Lösungen. Die Grenze zwischen Gips und Anhydrit bei 25° in den Punkten k und l ist durch Interpolation bestimmt, daher unsicher.

Für $t = 0°$ ist das Anhydritfeld ganz nach den $MgCl_2$-reichen Lösungen zurückgedrängt, der Glauberit ist alsdann nicht mehr existenzfähig, Polyhalit und das Kaliumpentacalciumsulfat haben alsdann auch ganz kleine Stabilitätsfelder. In großen Konzentrationsbereichen treten dagegen auf: Gips und Syngenit. Die Calciumsalze sind bei 55° und 83° die gleichen, desgleichen ihre Stabilitätsfelder (nach den Untersuchungen von J. D'ANS).

Das Bildungsfeld der als Mineral noch unbekannten Verbindung $K_2SO_4 \cdot 5\,CaSO_4 \cdot H_2O$ (Pentasulfat) bildet bei 25° einen schmalen Streifen zwischen den Feldern für Anhydrit und Syngenit. Das Feld des Polyhalits befindet sich bei 25° in Fig. 244 als schmales dreieckiges Feld eingetragen; die von D'ANS angegebenen Gleichgewichte an den Stabilitätsgrenzen der Kalisalze sind hier nicht besonders vermerkt).

Die künstliche Verbindung $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ („Krugit") scheint in ihrer Existenz noch zweifelhaft; jedenfalls hat sich der als Mineral angesprochene und Krugit genannte Körper als ein Gemenge von Anhydrit und Polyhalit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) herausgestellt[1]). Eine genauere Umgrenzung des „Krugitfeldes" in Fig. 243ff. ist noch nicht möglich gewesen.

Die Paragenese Polyhalit-Carnallit, welche in der Natur häufig beobachtet wird, ist nach D'ANS möglich bei 55°, hört aber bereits etwas unter 83° schon wieder auf.

[1]) Als Mineralien unbekannt.

[2]) H. LÜCK, Dissert. Leipzig 1913, 7.

[3]) Daß der Anhydrit durch Einwirkung von sekundären Laugen in Polyhalit übergeführt werden kann, beweisen die von LÜCK gefundenen Polyhalitstücke mit Kernen von Anhydrit (s. a. M. RÓZSA, weiter unten S. 494 und 496).

5. Anwendung der VAN'T HOFFschen Untersuchungen auf das Naturvorkommen

Die Metamorphose des Salzgebirges

Um zunächst eine Anwendung der Diagramme zu machen, betrachten wir die vollständige Umkristallisation eines Carnallitgesteins mittlerer Zusammensetzung, einen Vorgang, der in der Natur zweifellos wohl hier und dort stattgefunden hat. Wir nehmen dabei an, daß die Ausscheidungsprodukte von den späteren Bildungen überkrustet und dadurch der weiteren Reaktion mit der jeweils überbleibenden Lösung entzogen werden, im Einklang mit den natürlichen Vorgängen.

Das Carnallitgestein besteht in seiner mittleren Zusammensetzung aus 59 % Carnallit, 22 % Steinsalz, 16 % Kieserit und 2 % Anhydrit (neben 1 % Ton). Daraus berechnet sich das Atom- bezw. Molekularverhältnis $K_2'' : Mg'' : SO_4''$ zu 18,8 : 58,1 : 23,1. Der darstellende Punkt dieses Komplexes, α, befindet sich somit bei 25° auf der Grenze des Schoenit- und Leonitfeldes und im Syngenitfelde, bei 83° im Loeweit- und Glauberitfelde. Die Kristallisationsbahn bewegt sich bei 25° zunächst auf einer geraden aus dem Leonitpunkt durch α gezogenen Linie, folgt dann der kongruenten Feldergrenze NP, durchschreitet daraufhin von P aus das Kainitfeld auf einer Geraden durch den Kainitpunkt und P usw. Zugleich scheidet sich vom Ausgangspunkte α bis ungefähr in i Syngenit als Kalksalz aus, und von i bis zum Kristallisationsendpunkte Z Anhydrit. Die Reihenfolge der Ausscheidungen ist somit bei 25° (immer in Begleitung von Steinsalz): Leonit, Syngenit; Leonit, Sylvin, Syngenit; Kainit, Syngenit; Kainit, Anhydrit; Carnallit, Anhydrit; Carnallit, Kieserit, Anhydrit; Bischofit, Carnallit, Kieserit, Anhydrit.

Bei 83° findet man entsprechend für die Ausscheidungsfolge (zusammen mit Steinsalz): Loeweit, Glauberit; Loeweit, Polyhalit; Langbeinit, Polyhalit; Langbeinit, Sylvin, Polyhalit; Sylvin, Kieserit, Polyhalit (event. auch mit Krugit); Carnallit, Kieserit, Anhydrit; Bischofit, Carnallit, Kieserit, Anhydrit.

Findet die Umkristallisation des Carnallitgesteines nicht durch reines Wasser, sondern durch eine $MgCl_2$-Lösung statt, wie es in der Natur wohl meist der Fall ist, so kommen nur die letzteren der erwähnten Salzkombinationen zustande, also bei etwa 25° von Kainit, bei 83° von Langbeinit an.

Die Kristallisation des heutigen Meerwassers läßt sich als ein Gleichgewichtsprozeß ebenfalls leicht aus den Diagrammen ablesen. Nach VAN'T HOFF hat das Meerwasser nach der Wasserverdunstung bis zur Sättigung an Kochsalz (bei 25°) die Zusammensetzung 1064 Mole H_2O; 100 NaCl; 2,2 KCl; 7,8 $MgCl_2$; 3,8 $MgSO_4$. Daraus berechnet sich

$K_2'' : Mg'' : SO_4'' = 6{,}7 : 70{,}3 : 23$. Dieser Punkt liegt bei 25° im Astrakanit- und Polyhalitfelde, bei 83° im Loeweit- und Glauberitgebiete der Zustandsdiagramme. In Fig. 259 sind nach JÄNECKE die Kristallisationen der Meerwassersalze bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 83° übersichtlich eingetragen.

Bei der Verdunstung des Meerwassers werden zunächst noch lange, bevor Sättigung an den Kali-Magnesiasalzen eingetreten ist, schon die

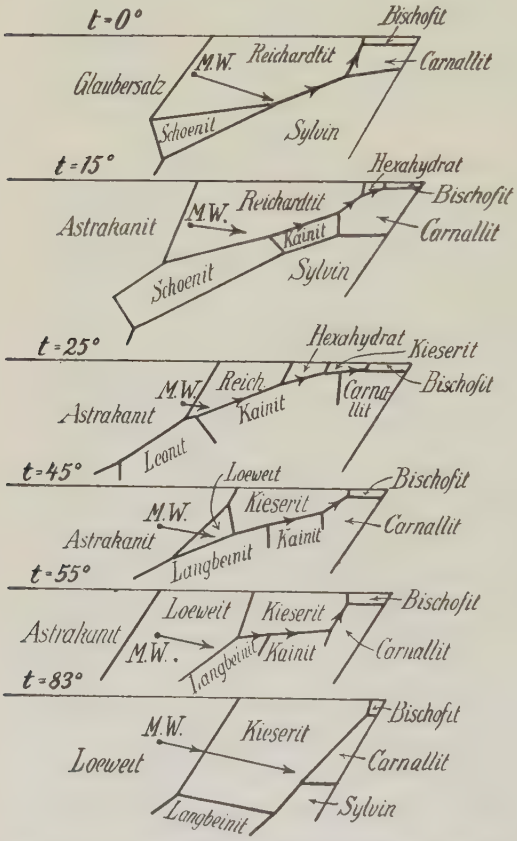


Fig. 259. Ausscheidungsfolge der Meerwassersalze bei verschiedenen Temperaturen (nach JÄNECKE).

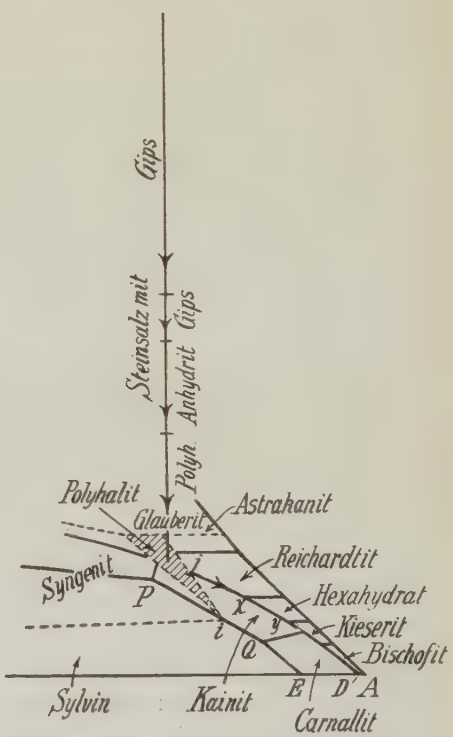


Fig. 260. Ausscheidung der Kalksalze im Meerwasser bei 25° (nach JÄNECKE).

schwerlöslichen Kalksalze zu einem großen Teile abgeschieden. Man kann nach dem Vorgang von E. JÄNECKE[1]) unschwer die dafür geltenden Mengenverhältnisse ermitteln. Die Darstellung Fig. 260 ergibt qualitativ diese Vorgänge anschaulich für t = 25°; 66% des gesamten Ca-Gehaltes im Meerwasser gelangt zunächst in der Gestalt von Gips zur

[1]) E. JÄNECKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **57**, 1906, 153; Gesätt. Salzlös., Halle 1908, S. 173; das Diagramm Fig. 259 findet sich bei JÄNECKE, Entstehg. d. d. Kalisalzlös., 1915, S. 64.

Ausscheidung, 21 % alsdann als Gips mit Steinsalz vermengt, $6^1/_2$ % als Anhydrit mit Steinsalz und $6^1/_2$ % in einem Gemenge von Polyhalit und Steinsalz. Danach erst beginnt die Kristallisation der K-Mg-Salze. Die aufeinanderfolgenden Ausscheidungen bei der weiteren Eindunstung sind bei 25° (neben Steinsalz):

Astrakanit + Polyhalit;	Zone der kalifreien Magnesiumsulfate
Reichardtit + Polyhalit;	
Reichardtit + Kainit + Polyhalit bezw. Anhydrit;	Zone des Kainits
Hexahydrit + Kainit + Anhydrit;	
Kieserit + Kainit + Anhydrit;	
Kieserit + Carnallit + Anhydrit;	Carnallit-Zone
Kieserit + Carnallit + Bischofit + Anhydrit;	Bischofit-Zone

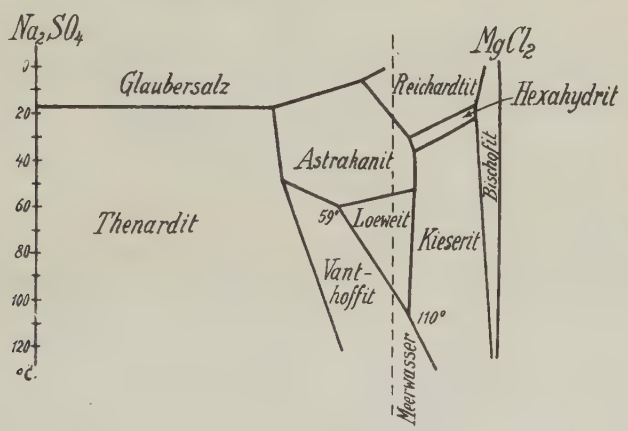


Fig. 261. Temperaturabhängigkeit der Kristallisation aus Na_2SO_4-$MgCl_2$-Lösungen (gleichzeitig mit NaCl) nach JÄNECKE).

Die Kristallisationsbahn geht somit immer an kongruenten Feldergrenzen entlang; die als intermediäre Kristallarten bei anderen Temperaturen noch auftretenden Doppelsalze Leonit und Schoenit bilden dann auch noch eine Zone der Kali-Magnesiasulfate, welche der Zone der kalifreien Magnesiasulfate folgt.

Für $t = 0°$ bis $t = 50°$ kommen als Erstausscheidungen aus dem Meerwasser der heutigen Zusammensetzung allein Reichardtit und Astrakanit in Betracht, wie dies schematisch die Fig. 261 (nach E. JÄNECKE) angibt. Da Kieserit erst bei 83° einheitlich ausgeschieden würde, sind die in der Natur vorkommenden Kieseritschichten jedenfalls schwerlich primärer Herkunft. Dagegen müßte der Kainit höchst wahrscheinlich eine primäre Kristallisation darstellen.

Die Temperatur des eindunstenden Zechsteinmeeres dürfte im Sinne der Wüstentheorie von J. WALTHER und in Analogie zu den in der heutigen Sahara geltenden Temperaturverhältnissen diejenige zwischen

15° und 35° gewesen sein. Als wahrscheinlichste Angabe der Temperatur könnte dann wohl die von D'ANS[1]) betrachtete gelten: 22—30°.

In den nachträglich vielfach veränderten Lagerstätten wie derjenigen des Staßfurter Sattels stimmt nun die Salzfolge mit den Gleichgewichtsdaten für die genannten Temperaturen keineswegs überein. Die genaue petrographische Untersuchung[2]) hat vielmehr zahlreiche Abweichungen vom Idealfalle des vollständig erreichten Gleichgewichtes ergeben. Gerade die Kenntnis dieses Idealfalles hat aber der deduktiven petrographischen Erforschung der Salzbildung eine sichere Basis geschaffen, wie sie für diejenige der Eruptivgesteine noch immer größtenteils fehlt. Bei einer richtigen Anwendung der physikalisch-chemischen Untersuchung ist eine völlig befriedigende Erklärung der natürlichen Vorkommnisse möglich, wenn man nach R. LACHMANN und E. JÄNECKE die zunächst primär durch Verdunstung entstandenen Kalisalze in den folgenden Zeiten durch Überlagerung anderer Erdschichten eingesunken und dann erst später wieder aufgestiegen annimmt (s. u.).

Sehr auffallend ist vor allem die Tatsache, daß das weit verbreitete und für die Kalisalzlagerstätten typische Carnallitgestein durchweg einen Steinsalzgehalt von mindestens etwa 20—25% aufweist, während die Löslichkeit von NaCl in einer an Carnallit gesättigten Lösung so gering ist, daß das ausfallende Salzgemenge, Gleichgewicht vorausgesetzt, nur einen Gehalt von 2,3 bis 2,8% NaCl (bei 25° bezw. 83°) besitzen kann[3]). Es ist also zweifellos bei der späteren Metamorphose der Salzgesteine ein Teil des Carnallits fortgeführt worden.

Daß der Kainit insbesondere nur in den obersten Teilen der Salzlagerstätten, im sog. „Salzhute", auftritt, scheint völlig im Widerspruch mit der Annahme einer Kristallisation der Meerwassersalze bei ungefähr den gewöhnlichen Temperaturen zu stehen und deutet mit Notwendigkeit auf metamorphe Veränderungen im primären Salzlager hin. Andererseits tritt die gerade bei niedrigeren Temperaturen unmögliche Paragenese von Kieserit und Sylvin sehr häufig in den natürlichen Vorkommnissen in die Erscheinung.

Die Abweichung der Zusammensetzung des Meerwassers und der z. B. im Staßfurter Lager auftretenden Carnallitgesteine (s. o.) tritt auch bereits in der verschiedenen Lage der darstellenden Punkte hervor. Man sollte nach VAN'T HOFF[4]) erwarten, daß folgende fünf Hauptschichten sich durch die Verdunstung des Meerwassers ergäben:

Daraus ergibt sich für 100 m Gesamtmächtigkeit der Schichten B—E:

[1]) J. D'ANS, Kali **9**, 1915, H. 17.

[2]) O. RIEDEL, Zeitschr. f. Krist. **50**, 1912, 139; H. LÜCK, Dissert. Leipzig 1913; F. SCHÜNEMANN, Zeitschr. f. prakt. Geol. **21**, 1913, 205.

[3]) H. E. BOEKE, Zeitschr. f. Krist. **45**, 1908, 374.

[4]) J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung d. ozean. Salzablag. II, 1909, 40.

Schicht	Mol. NaCl	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
A	95,4	—	—	—	—
B	3,54	0,7	—	—	—
C	0,88	0,35	2,02	—	—
D	0,03	0,35	—	0,1	—
E	0,15	0,38	—	0,08	7,62

8 m Astrakanit oder Reichardtit (oben einfachheitshalber als Kieserit in Rechnung angesetzt) — Schicht B;
24 m Kieserit und Kainit — Schicht C;
6 m Kieserit und Carnallit — Schicht D;
62 m Bischofit, Carnallit und Kieserit — Schicht E.

In den wirklich vorhandenen Kalisalzlagern wird man vergeblich nach den Schichten B und E suchen, und die Schichten C und D sind nur in metamorphem Zustande anzutreffen. Jedenfalls ist das Verhältnis $K_2'' : Mg''$ und $SO_4'' : Mg''$ im Meerwasser (1 : 10,9 und 1 : 3) ein ganz anderes als das in den von RIEDEL analysierten natürlichen Vorkommnissen, z. B. des Berlepschwerkes (bezw. 1 : 4,33 und 1 : 1,57), und erhebliche Verluste an $MgCl_2$ sind damit sichergestellt[1]).

Auf eine ähnliche quantitative Abweichung zwischen den Gleichgewichtsdaten und den natürlichen Vorkommen hat VAN'T HOFF[2]) in bezug auf den Gehalt an Calciumsulfat in den Salzlagerstätten aufmerksam gemacht. Die Menge dieses Bestandteiles ist viel größer, als sich nach den Löslichkeitsverhältnissen durch die Eindunstung eines einheitlichen Laugenbeckens erklären ließe. Besonders auffällig ist diese Erscheinung bei den Anhydrithartsalzen des Südharzbezirkes, die einen Gehalt von etwa 15% $CaSO_4$ aufweisen. Man muß hier wohl zur Erklärung den Zufluß von calciumsulfathaltigen Wässern annehmen.

Am ehesten stimmen noch die natürlichen Vorkommnisse zu den Schemata für hohe Temperaturen, bei denen der Kainit als primäre Kristallart nicht mehr existenzfähig ist. Gerade das Postulat einer Minimaltemperatur von 72° für das Verschwinden des Kainits und für die Paragenese von Kieserit + Sylvin (+ Steinsalz) fand nun von geologischer Seite starken Widerspruch und führte zu den verschiedenartigsten Hypothesen zur Erklärung des Zustandekommens so hoher Wärmegrade im primären Salzbecken. Allerdings sind Fälle bekannt geworden, daß in den tieferen Schichten von kleineren Salzseen[3]) durch die Ansammlung der Sonnenwärme derartig hohe Temperaturen

[1]) O. RIEDEL, Zeitschr. f. Krist. **50**, 1912, 139–173; vgl. J. D'ANS, Kali, **9**, 1915, H. 17; dort auch einiges über weitere Abweichungen.

[2]) J. H. VANT HOFF, Zur Bildg. d. ozean. Salzablag. II, 1909, 42, 77.

[3]) Salzseen in den Komitaten Maros-Tonda und Kisküküllö in Siebenbürgen, nach G. ZIEGLER (1898); A. KALECSINSZKY (1904); M. RÓZSA (Neuere Daten zur Kenntnis der warmen Salzseen, Berlin 1911, s. a. Ann. d. Hydrogr. **1913**, H. 10; Phys. Zeitschr. **16**, 1918, 108; Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1915, 306); s. ferner R. E. LIESEGANG, Internat. Rev. d. ges. Hydrobiol. **6**, 1916, 469ff.

herrschen, während die salzarmen Oberflächenschichten eine normale Temperatur besitzen. Für das wahrscheinlich sehr ausgedehnte einheitliche Becken des Zechsteinsalzmeeres im Kalisalzgebiete kann man jedoch eine derartige „Glashauswirkung" kaum annehmen, und es ist vor allem nicht einzusehen, wie dann überhaupt noch eine Salzbildung durch Verdunstung eintreten sollte, wenn, wie es doch zum Zustandekommen des Phänomens nötig ist, eine ausgeprägte Schichtung der konzentrierten Lösungen unter immer verdünnteren vorliegt (vergl. Einwände von POMPECKY). Analogien zu dem großen Salzmeere der Zechsteinzeit fehlen heutzutage, obgleich große Salzseen an verschiedenen Stellen der Beobachtung zugänglich sind (so das Tote Meer und die amerikanischen Salzseen).

Die Probleme der Metamorphose der Salzgesteine in ihrer Gesamtheit haben eine befriedigende Lösung gefunden durch die Studien von R. LACHMANN und E. JÄNECKE über das nachträgliche Absinken des primären Salzgebirges in größere Tiefen und die dabei einsetzenden Schmelzvorgänge der primären Salzgesteine, sowie der daraus entspringenden Umkristallisationen. Ferner über die bei dem nachfolgenden Wiederaufsteigen der Salzlager in geringere Tiefen unter Tage sich abspielenden rückläufigen Reaktionen[1]).

Besonders die von EVERDING aufgestellte Theorie der Wiederüberflutung der primären Salzlager durch einbrechendes Meerwasser, wodurch die Kalisalze sich in „deszendente" Salze verwandelten, hatte ehedem viel Anklang gefunden, doch läßt sie noch zahlreiche Einzelheiten ungeklärt, während die Theorie der geothermischen Metamorphose im Verein mit der von R. LACHMANN und SV. ARRHENIUS[2]) gegebenen tektonischen Erklärung des „Salzauftriebs" bei weitem die meisten von den bestehenden Schwierigkeiten behebt. In einzelnen kleineren Bezirken freilich kann die Einwirkung deszendenter Tagewässer in die Erscheinung treten, doch ist eine solche lokale Wirkung von der Umbildung ganzer Lagerstätten wohl zu unterscheiden: sie gehört eher in das Gebiet der Untersuchung der posthumen Bildung von Salzhüten. In diesem Sinne war in der Tat der Begriff einer metasomatischen Umsetzung der Salzgesteine auf diese obersten Teile der Salzlagerstätten schon seit langem angewendet worden. Sie wurde dann von M. NAU-

[1]) Berücksichtigen wir, daß in der Reaktion

$$\text{Schoenit} + \text{Sylvin} \overset{25{,}5^\circ}{\rightleftarrows} \text{Leonit} + \text{Glaserit} + \text{Lösung}$$ (vergl. S. 479)

ein Schmelzvorgang bei Temperatursteigerung zum Ausdruck kommt, so verläuft die Reaktion umgekehrt bei Wärmeentziehung unter Verfestigung und Verschwinden einer Lösungsphase. In gleicher Weise nehmen die übrigen der oben genannten Reaktionen an den Schmelz- und Erstarrungsvorgängen des metamorphen Gebirges teil (s. u.).

[2]) SV. ARRHENIUS und R. LACHMANN, Geol. Rundschau, **3**, 1912, 139—157; R. LACHMANN, Mon.-Hefte f. d. natw. Unterr. **4**, 1911, 225—229; Der Salzauftrieb, Halle a. S., 2 Hefte, 1911 und 1912; Kali. **4**, 1911; **6**, 1912; Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 414—426.

MANN[1]) auch auf die primär während der Zechsteinzeit kristallisierten Salze übertragen. Die Annahme ausgedehnter Durchtränkungen auf große Teile der Kalisalzlagerstätten durch wässerige Lösungen ist freilich etwas unwahrscheinlich. Auch die von M. RÓZSA in zahlreichen Abhandlungen[2]) aufgenommene Erklärung der Salzmetamorphosen durch zirkulierende Laugen stößt auf Bedenken und kann durch die einfacheren und klareren Vorstellungen der geothermischen Theorie abgelöst werden. Das Salzgebirge ist jedenfalls, namentlich in seinen größeren Tiefen, vollkommen staubtrocken.

Unter den Kalisalzen eignet sich besonders das Carnallitgestein zu Umwandlungen, weil das entstehende Magnesiumchlorid viel leichter als die sonstigen Bestandteile des Gesteins fortgewaschen wird. Findet nun die Entfernung des Magnesiumchlorides in großer Tiefe unter Tage und bei entsprechend hoher Temperatur (mindestens 72°) statt, so bleibt ein aus Sylvin, Kieserit und Steinsalz bestehendes Gestein (Hartsalz) übrig. Die Identität vieler Steinsalzbänke im nicht umgewandelten Carnallitgestein und im Hartsalze, wie sie SCHÜNEMANN, LÜCK und M. RÓZSA beobachteten, beweisen dies auf das überzeugendste.

Die Metamorphose in den höheren und daher weniger erwärmten Schichten der Salzlagerstätten führt demgegenüber wieder zur Bildung von Kainit neben Steinsalz. Die durch Umbildung von Hauptsalz (Carnallit-Halitgestein) entstandenen Kainitgesteine (Kainitite) unterscheidet M. RÓZSA[3]) von den aus den Hartsalzen (durch erneuerte rückläufige Metamorphose s. u.) gebildeten Kainitgesteinen (den Thaniten), in denen

[1]) M. NAUMANN, Kali, **7**, 1913, 87; N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **32**, 1911, 579ff.; über die geologische Seite der einschlägigen Fragen s. a. E. SEIDL, Arch. f. Lagerst.-forsch., H. **10**, 1914, S. 81ff.

Über die Bildung des Hartsalzes s. besonders auch F. RINNE, N. Jahrb. f. Min. **1916**, I, 1—9, wo insbesondere auch auf die Druckfaktoren und auf die Plastizität der Salzschichten hingewiesen wird.

[2]) M. RÓZSA, Zeitschr. f. anorg. Ch. **86**, 1914, 163—168 (über posthume Umwandlungen); **88**, 1914, 321—332 (desgl.); **90**, 1914, 377—385 (chemisch-quantitative Zusammensetzung der Staßfurter Salzlagerstätten); **91**, 1915, 299—319 (über Hartsalzbildung); **92**, 1915, 297—300 (zusammenfassende Übersicht der Umwandlungen ohne oder mit Zwischenphasen); **93**, 1915, 137—150 (über die elsässischen Kalisalze); **94**, 1916, 92 bis 94 (über Hydrothermalmetamorphose der Kalisalze im allgemeinen); **97**, 1916, 41 bis 55 (Thermalmetamorphose speziell von Bischofit, Astrakanit und Kainit); **101**, 1917, 276—284 (gegen die Annahme einer primären Bischofitschicht); **105**, 1919, 167—170 (über primären und sekundären Polyhalit in Kainitgestein und seine Anreicherung in der Nähe eines Durchbruches von Basalt durch anhydritisches Hartsalz). Ferner: Földt. Közl. **1915**, 293—310; Centr.-Bl. f. Min. **1916**, 505—514 (über die sekundäre Entstehung von Kainit-Gestein, Kainitit aus Hauptsalz, Thanit aus Hartsalz, mit Überführung von Anhydrit in Polyhalit); **1917**, 490—492 (über den anhydritischen Sylvin-Halit); **1918**, 121—131 (Entstehung und Metamorphose der Salze der Kieseritregion, rezidive Kieseritbildung); Kali, 1918, **12**, 383; Centr.-Bl. f. Min. **1918**, 361—367 (Übersicht).

[3]) M. RÓZSA, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 505; Zeitschr. f. anorg. Ch. **88**, 1914, 328ff.

auch der schon oben erwähnte Übergang von Anhydrit in Polyhalit typisch ist. Es ist somit eine Tiefenmetamorphose und eine Oberflächenmetamorphose der Salzgesteine zu unterscheiden, von denen die erstere für die Vorgänge beim Einsinken der Lagerstätten in größere Tiefen, die letztere für die Vorgänge beim Wiederaufsteigen der Salzgebirge kennzeichnend ist. Bei beiden Prozessen können naturgemäß umfangreiche Mineralneubildungen auftreten, für welche die Gleichgewichtsschemata und die Diagramme die Unterlagen ergeben. So wären für die tieferen Stufen der metamorphen Salze die Mineralien Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit typisch, für die oberen Stufen (im Salzhute) aber Schoenit und Reichardtit. Es soll hier auf diese fruchtbare Theorie, deren Ausarbeitung noch in den Anfängen sich befindet, nur kurz eingegangen werden[1]). Sie erinnert in ihren Hauptzügen an die allerdings viel langsamer verlaufende Metamorphose der Silikatgesteine, welche schließlich zu den kristallinen Schiefern führt[2]).

Als primär bezeichnete R. LACHMANN (s. o.) die Paragenese von Sylvin und Kieserit in den Kalisalzen des Südharzes; M. ROŹSA trat dieser Auffassung entgegen mit dem Hinweis, daß gerade in diesem Bezirke Tachhydritvorkommnisse beobachtet werden, welche ganz zweifellos sekundärer Art sind (s. u.). Auch M. NAUMANN (s. o.) hat die Vorkommnisse des anhydritischen Hartsalzes (Sylvin-Halits) im Südharzgebiete durch sekundäre Umsetzungen gedeutet. Für die kieseritischen Hartsalze (Sylvinhalite) trifft dies auch ohne weiteres nach der nachstehend ausführlicher zu besprechenden Theorie der geothermischen Metamorphose zu, während die Paragenese Anhydrit-Sylvin-Steinsalz nach LACHMANN auch primär durchaus möglich sein könnte; die von ihm beobachteten Carnallitlinsen im Sylvinhalit dagegen müssen notwendigerweise sekundärer Art sein und sind ohne Schwierigkeit zu erklären durch das Eindringen einer Bischofitschmelze (von 117° Minimaltemperatur) in das Sylvinitlager. Analog sind die kieseritischen Carnallite vom normalen Staßfurter Typus entstanden entweder durch Schmelzung von Kainit und Einwirkung von $MgCl_2$-Lauge (nach SV. ARRHENIUS) oder durch Umsetzung des Hartsalzes mit einer Bischofitschmelze (nach JÄNECKE).

Zur Bestimmung des Verlaufes der Tiefen-(Thermo-)Metamorphose der Kalisalzlagerstätten gründen wir zunächst auf den von VAN'T HOFF festgelegten Paragenesenfolgen mit zunehmender Temperatur (s. S. 476ff). Man muß vor allem dabei berücksichtigen, daß die dort erwähnten Umwandlungen auch mit abnehmender Temperatur sich rückläufig wiedereinstellen können, so daß Retromorphosen z. B. in der Umwandlung eines sekundären Hartsalzes in ein Carnallitgestein unter geeigneten Umständen wieder stattfinden werden. In zahlreichen Fällen tritt nun bei der Umwandlung bei erhöhter Temperatur eine flüssige Lösungsphase, z. B. mit hohem Gehalte an $MgCl_2$ auf, welche durch gleichzeitige Druckbewegungen des plastischen Salzgebirges vom Orte ihrer Entstehung bei der Zersetzung eines primären Komplexes abgepreßt werden können, so daß in solchen Fällen die zurückbleibenden Salze sich alsdann bei einer Abkühlung des Ganzen nicht mehr in den ursprünglichen Komplex zurückverwandeln können. Auf diese Weise sind

[1]) Zur synthetischen Erforschung der Salzmetamorphose wären Untersuchungen über die relative Lösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Salze vielleicht von Wert.

[2]) Ein Vergleich der Metamorphose von Salzgesteinen und von Silikatgesteinen findet sich bei F. RINNE, Jahresber. d. nieders. Geol. Ver. **7**, 1914, 252—269; des weiteren s. F. RINNE, Fortschr. d. Min. **6**, 1920, 101—136.

die „Zeugen“ hoher Umwandlungstemperaturen, vor allem Langbeinit, Vanthoffit und das Hartsalz, auf uns unverändert haltbar überkommen. Die abgepreßten Lösungen können nun an anderen Stellen zur Bildung z. B. eines Sylvin-Carnallitgesteines führen. Retromorphe Carnallitgesteine und kieseritische Hartsalze gehen oft ineinander über. Man kann auf diese Weise den metamorphen Zusammenhang zwischen den primären Ausscheidungen und den umgewandelten Salzen, wie es durch zahlreiche Naturvorkommnisse bestätigt wird, folgendermaßen kennzeichnen:

Bischofitzone E (s. o.) . . . als $MgCl_2$-Lauge abgepreßt und zu anderweitigen Umsetzungen meist aufgezehrt[1]);

Carnallitzone D . . . . . liefert die Hartsalz-Hauptsalzzone des metamorphen Salzgebirges;

Kainitzone C . . . . . desgleichen;

Kalimagnesiasulfatzone und kalifreie Magnesiasulfatzone . . . . } B { Langbeinitzone, oft in Hartsalz übergehend;

Loeweit-, Vanthoffitzone, oft in Kieseritzone übergehend.

Diese Umsetzungen studierte im einzelnen E. JÄNECKE durch systematische Schmelzversuche[2]) an den Salzmineralien und -Gesteinen. Der inkongruente Zerfall der einzelnen Salze, z. B. des Carnallits bei 167,5° lieferte beim Einsinken der primären vollständig eingedunsteten Salzlagerstätten in größere Erdtiefen ein Gemenge von Reliktsalzen (meist anhydrisch, z. B. aus Carnallit : wasserfreien Sylvin) und eine Schmelzlösung, welche als leichtbeweglichste Phase abgepreßt werden konnte. Das Verhalten der verschiedenen genannten Salzschichten ist nun ihrer mineralogischen Zusammensetzung nach gänzlich verschieden. Nimmt man mit JÄNECKE z. B. ein Einsinken der Kalisalze auf 3000 m Tiefe an, so ließen sich folgende Umwandlungsphasen unterscheiden (zunächst für die Schichten C—E und die Kali-Magnesiasulfate):

Stufe 1. Carnallit-Kainitgesteine verflüssigen sich teilweise — in Gegenwart von NaCl, das an der Reaktion zur Bildung der inkongruenten Schmelzlösung teilnimmt — bei 72° unter Bildung von Kieserit und Sylvin (Hartsalz); die Carnallitzone wird dabei aufgezehrt.

Stufe 2. Bei 83° schmilzt der Kainit unter Bildung von Langbeinit, Sylvin und Kieserit.

Stufe 3. Bei 117° schmilzt die Bischofitzone E auf zu einer Lösung von fast genau der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Diese Lauge sickert nach unten und setzt den Sylvin der nach Stufe 1 und 2 veränderten Schichten wieder zu Carnallit um; der Langbeinit verwandelt sich dabei in Sylvin (und dieser dann später wieder in Carnallit) und Kieserit (3a, 3b).

Stufe 4. Beim Erwärmen bis 167,5° schmilzt schließlich auch der Carnallit unter Abscheidung von Sylvin und einer Schmelzlösung mit einem erheblichen Gehalt an KCl.

Stufe 5. Nachfolgende Abkühlung führte wieder zu den ursprünglichen Komplexen, wenn keine Durchmischung der Laugen stattgefunden hätte. Das Vorkommen von Carnallit und Kieserit im Liegenden von Hartsalz kann sich erklären, wenn während der Abkühlung eine Rückbildung des Carnallits durch die Laugen der oberen Teile des Kalisalzlagers nicht stattfand, so daß diese vielmehr abgepreßt worden waren und nur in den unteren Teilen alsdann ausreichten, um die Carnallitbildung rückläufig zu veranlassen. Die aus Carnallitschmelzen entstehenden Laugen sind durch ihren hohen KCl-Gehalt ganz besonders befähigt, auch nach der Abpressung ihrerseits eine Bildung von Sylvin-Carnallitgesteinen an anderen Orten zu veranlassen.

[1]) S. dazu E. JÄNECKE, Zeitschr. f. anorg. Ch. **99**, 1917, 1—4, gegen die Ansicht von M. RÓZSA.

[2]) E. JÄNECKE, Kali **10**, 1916, 371—375; **19**, 1917, 10—13 und 21—26.

Die Reichardtitzone zeigt bei steigender Temperatur (48 bezw. 68°) den Übergang in Hexahydrit und Kieserit. Die $MgSO_4$-reiche Lösung, die bei diesem Zerfall entsteht, dringt in die darüberliegende Schicht des Kainits ein, und es bildet sich dann schon bei niedrigen Temperaturen Langbeinit (Stufe 6).

Astrakanit schmilzt bei 59° zu Loeweit und Vanthoffit; der Loeweit zerfällt seinerseits bei 110° zu Kieserit und Vanthoffit. Beim Abkühlen kann sich unter Umständen der Vanthoffit erhalten, wenn, wie es oft in der Natur vorkommt, die entstehenden Laugen abepreßt wurden. Dringen diese nun in die hangenden Schichten ein, so entsteht in diesen Langbeinit (Stufe 7—9 auf Fig. 262). Auf Stufe 9 ist angenommen, daß bei höherer Temperatur der Langbeinit erneut eine Zerlegung in Kieserit und Sylvin durch von oben eindringende $MgCl_2$-Lösungen erfahre.

Endlich können in der Kali-Magnesia-Sulfatzone noch Schoenit und Leonit primär vorhanden sein; aus ersterem entsteht bei 26° bereits Glaserit, Astrakanit und Leonit;

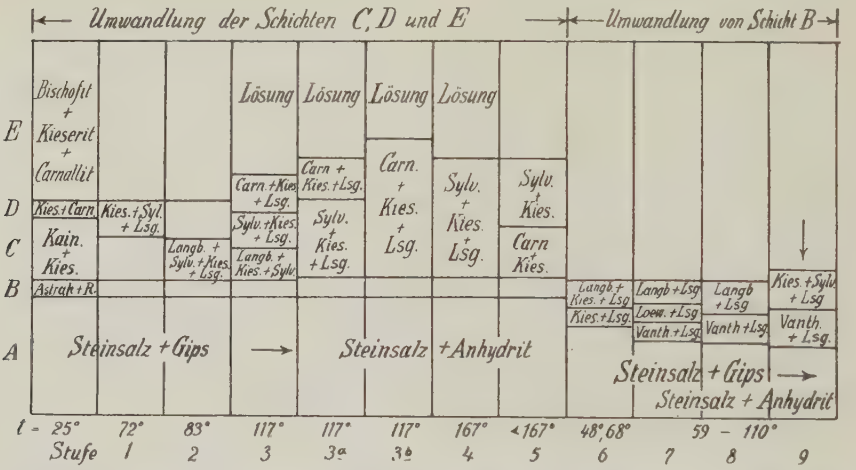


Fig. 262. Schematische Darstellung der Umsetzung der Salzlager mit der Temperatur (nach E. JÄNECKE).

Leonit schmilzt bei $61^1/_2$° zu Glaserit, Loeweit und Langbeinit. Die Paragenese Glaserit + Vanthoffit ist durch unvollständige Rückverwandlung infolge Abpressung der Laugen möglich und beobachtet.

In den gipshaltigen ersten Meerwasserausscheidungen geht bei 100° dieses Mineral in den kompakteren Anhydrit im Liegenden der Kalisalzlagerstätten über. Die Umwandlung des Anhydrits in den Polyhalit sowie in Glauberit ist gleichfalls eine Wirkung von höheren Temperaturen unter Anwesenheit von Schmelzlösungen.

Einflüsse des Drucks. Bei der primären Salzbildung in einem höchstwahrscheinlich nur seichten Laugenbecken kommt die Verschiebung der Gleichgewichte durch den Druck kaum in Frage. Anders verhält sich dies aber bei der Metamorphose der Salzlagerstätten, die nachweislich mit gebirgsbildenden Vorgängen verknüpft war, und wobei mithin Drucke von mehreren tausend Atmosphären keinesfalls selten zu sein brauchten. Unsere Kenntnisse über den Einfluß solcher Drucke sind noch sehr mangelhaft, obwohl man qualitativ die Verschiebung des Gleichgewichtes mit zunehmendem Druck in der Richtung der mit Volumenverminderung verbundenen Reaktion aus dem allgemeinen Gleichgewichtsprinzip (S. 6) ableiten kann.

Als Beispiel für die Druckwirkung untersuchten VAN'T HOFF und DAWSON[1]) die Verschiebung der Bildungstemperatur von Tachhydrit aus den Einzelsalzen $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, die bei Atmosphärendruck 22° beträgt. Es wurde allerdings nur ein Druck bis etwa 16 Atm. angewandt und eine Erhöhung der Bildungstemperatur von etwa 0,016° pro Atmosphäre festgestellt, während die Berechnung nach der Formel von CLAUSIUS-CLAPEYRON (S. 23) 0,013° ergibt.

Die Neubildung von Salzen bei Erhöhung der Temperatur findet durchweg unter Abspaltung von Wasser statt (s. o.) verbunden mit einer Volumenvermehrung und Wärmebindung[2]). Mithin hat eine Drucksteigerung allgemein wie beim Tachhydrit eine Erhöhung der minimalen Bildungstemperatur der Salze zur Folge. Die Verwendung der minimalen Bildungstemperaturen für das geologische Thermometer wird daher durch eventuelle Druckwirkungen nicht beeinflußt.

Als ein Mineral, das in besonderem Maße typisch für die sekundären Umbildungen ist, erscheint der Tachhydrit. Er entsteht durch Einwirkung von $CaCl_2$-haltigen Laugen auf primäre Salze, wie sie durch die Wechselreaktion von Magnesiumchlorid mit Calciumsulfat entstanden. Eine andere Möglichkeit der Entstehung $CaCl_2$-haltiger Lösungen ist durch die von D'ANS besprochene Reaktion zwischen Anhydrit und Sylvin unter Abscheidung von Pentacalciumsulfat bei höheren Temperaturen gegeben. Dagegen findet eine Reaktion zwischen KCl und Gips in gesättigten NaCl-Lösungen unter Abscheidung von Syngenit bei 25° nicht statt (D'ANS), wohl aber bei 55° bereits in merklichem Maße. Namentlich in den Kalisalzlagerstätten der Mansfelder Mulde ist der Tachhydrit dem Carnallitgestein bis zu einem Gehalt von etwa 8% beigemischt[3]). Der Sylvingehalt des tachhydritführenden Carnallits wie auch das Auftreten des Tachhydrits im mikroskopischen Bilde deutet darauf hin, daß dieses letztere Mineral durch die Wechselreaktion

$$\underset{\text{Carnallit}}{2\,KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O} + \underset{\text{Lösung}}{CaCl_2\text{—aq.}} = \underset{\text{Tachhydrit}}{CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O} + \underset{\text{Sylvin}}{2\,KCl}$$

entstanden ist[4]). Es ist nun von besonderem Interesse, festzustellen, daß die innigen Verwachsungen der drei Mineralien Tachhydrit, Carnallit und Sylvin vorkommen, obwohl ihre Paragenese im ganzen in Betracht kommenden Temperaturgebiet als Gleichgewichtserscheinung ausgeschlossen ist (vgl. S. 482). Wenn so reaktionsfähige Körper wie hier die genannten Chloride bei der Metamorphose „falsche Paragenesen" bilden, so leuchtet ein, daß man auch in anderen Fällen bei genetischen Schlüssen aus dem Zusammenvorkommen von Mineralien größte Vorsicht walten lassen muß. Im vorliegenden Falle war die Lösung mit $CaCl_2$-Gehalt offenbar nicht ausreichend, um nach dem Kreuzschema die Umsetzung des Carnallites zu Ende zu bringen[5]).

Viel zuverlässigere Schlüsse gestatten die Minimal- und Maximaltemperaturen für die Bildung der einzelnen Mineralien.

Die Salze der Mansfelder Mulde zeigen übrigens nach P. KLING einen von Osten nach Westen abnehmenden Tachhydritgehalt, woraus sich ergibt, daß in der angegebenen Richtung die umsetzenden Lösungen strömten.

6. Die Nebengemengteile

Bor. Das wichtigste Bormineral der Kalisalzlagerstätten ist der Boracit, $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$ oder $MgCl_2 \cdot 6\,MgO \cdot 8\,B_2O_3$; das $MgCl_2$ kann

[1]) J. H. VAN'T HOFF und H. M. DAWSON, Zeitschr. f. phys. Ch. **39**, 1912, 34.

[2]) J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, I, S. 68.

[3]) P. KLING, Dissert., Halle a. S. 1913; s. a. K. BRUNHÖVER, Dissert., Halle a. S. 1916, 27 f.

[4]) Vgl. die Abbildung bei KLING, l. c. S. 17.

[5]) S. das Schema bei E. JÄNECKE, Entstehung der Kalisalzlagerstätten, 1915, S. 108.

mit Wasser aus der Verbindung nicht entfernt werden. Dieses Mineral kommt sowohl in den bekannten rhombisch-hemimorphen [1]) pseudoregulären Einzelkristallen wie auch in erdig-dichter Ausbildung vor [2]). Die letztere oft als Staßfurtit bezeichnete Form des Minerals zeigt sich entweder konkordant-schichtig im Salzgestein oder häufiger als bis etwa 20 cm große Knollen. Der knollenförmige Staßfurtit macht den Eindruck von konkretionären Bildungen im fertigen Salzgestein [3]), besonders auch wegen des nicht seltenen rhythmischen Aufbaus aus Staßfurtit- und Carnallitlagen (vgl. S. 428). Die Boracitkristalle dagegen dürften primäre Ausscheidungen darstellen.

Neben dem Staßfurtit, aber nur in den stark metasomatisch veränderten Salzhüten der Kalisalzlagerstätten kommen noch die folgenden Borate vor: Ascharit, $MgBO_3H$; Pinnoit, $MgB_2O_4 \cdot 3\,H_2O$ und Kaliborit, $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9\,H_2O$, während der Sulfoborit, $Mg_6B_4O_{10}(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$ nicht im anstehenden Salze, sondern nur in Lösungsrückständen (von Westeregeln) angetroffen wurde. Die Mineralien Ascharit, Pinnoit und Kaliborit sind wahrscheinlich aus dem Staßfurtit durch Wirkung von Tagewässern hervorgegangen und sind typisch für die eigentlichen Salzhüte.

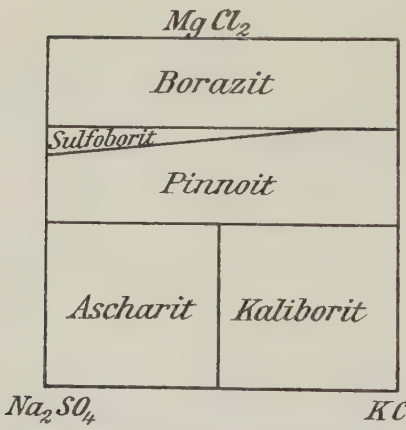


Fig. 263. Paragenetisches Schema der Borate der Kalisalzlagerstätten.

Die Gleichgewichtsuntersuchung der Borate (mit Ausnahme von Tinkal, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ und dem bei 60° daraus hervorgehenden „oktaedrischen Borax", $Na_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$) [4]) wird durch hartnäckige Verzögerungserscheinungen so sehr erschwert, daß die künstliche Darstellung der betreffenden Verbindungen allein schon eine recht schwierige

[1]) Vgl. O. Böggild, Zeitschr. f. Krist. **50**, 1912, 417. Über die Eignung der Umwandlungstemperatur bei 265° für das geologische Thermometer s. O. Mügge, Nachr. d. Gött. Ges. d. W. **1919**, 78—100.

[2]) Vgl. H. E. Boeke, Zentr.-Bl. f. Min. **1910**, 535.

[3]) Zwischen Staßfurtit und Kieserit besteht offensichtlich ein genetischer Zusammenhang; der Staßfurtit scheint durch eine Umsetzung von Sulfoborit mit stark $MgCl_2$-haltigen Lösungen unter Abscheidung von Kieserit entstanden zu sein. Vergl. M. Naumann, Kali **7**, 1913, 442; man vergl. die Abbildungen im Original; s. ferner K. Brunhöver, Dissert., Halle a. S. 1916, S. 28; M. Rózsa, Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1915, 309 f.

[4]) S. dazu U. Sborgi und F. Meccacci, Atti R. Accad. d. Lincei Rom [5], **24**, I, 443—448, 1225; **25**, II, 455—458.

Aufgabe bedeutet. Der Boracit ist aus einer wässerigen Lösung ohne Anwendung von Überdruck überhaupt noch nicht künstlich dargestellt worden; nur hydrothermal bei 270°, und sonst aus Schmelzen von Borax mit überschüssigem Chlormagnesium gelang seine Bildung. Infolgedessen hat VAN'T HOFF[1]) die Stabilitätsbeziehungen der Salzlagerborate nur nach Wahrscheinlichkeit in Anlehnung an das Naturvorkommen abgeleitet. In Fig. 263 ist das zugehörige paragenetische Schema wiedergegeben.

Bei der geringen Bedeutung der Borate, mit Ausnahme des Boracits, in den deutschen Kalisalzlagerstätten haben sich unsere mangelhaften Kenntnisse über ihre Entstehung im

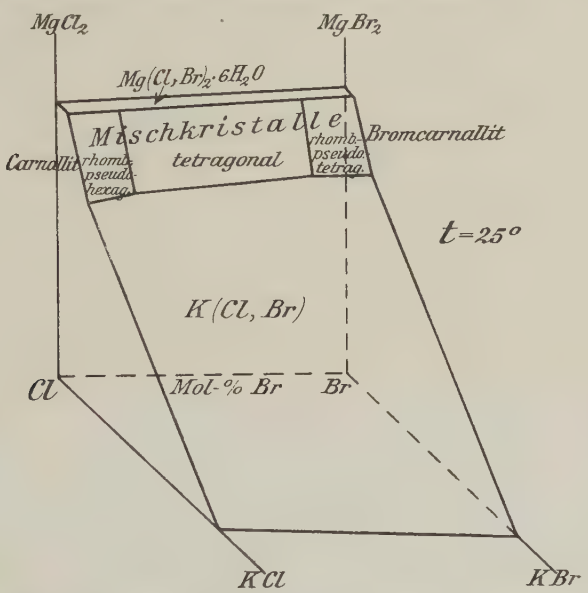


Fig. 264. Isotrimorphie der Reihe Carnallit—Bromcarnallit (nach BOEKE).

Vergleich zu den übrigen Gemengteilen bisher weniger fühlbar gemacht. Für die Boratlagerstätten und -Seen in Kalifornien, Nevada, Chile und an anderen Orten wäre jedoch eine eingehende synthetische Untersuchung der Bildungsbedingungungen von Wichtigkeit. Die lakustren Ausscheidungen sind durch Calciumborate wie Pandermit, $Ca_8B_{20}O_{38} \cdot 15\,H_2O$; Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\,H_2O$ u. a. gekennzeichnet, während die marinen Boratbildungen der Kalisalzlagerstätten sämtlich Magnesium, aber kein Calcium enthalten. Eine wertvolle Zusammenstellung der Arbeiten über die Boratlagerstätten findet sich bei F. W. CLARKE, The Data of Geochem. 2nd. ed. 1911, 231.

Schließlich sei noch auf die analytische Untersuchung von W. BILTZ und E. MARCUS[1]) über die Verbreitung von borsauren Salzen in den Kalisalzvorkommen aufmerksam gemacht.

Brom. Das Brom kommt in den Kalisalzlagerstätten nicht in einzelnen Brommineralien, sondern als isomorphe Vertretung eines kleinen

[1]) J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozean. Salzablagerungen, II, 1909, 45 ff.
[2]) W. BILTZ und E. MARCUS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **72**, 1911, 302.

Teiles des Chlors in den Chloriden vor. Die Untersuchung der einschlägigen Kristallisationsschemata der Chloride und Bromide von Natrium, Kalium und Magnesium sowie des Vorkommens von Brom in den Kalisalzlagern wurde von H. E. BOEKE[1]) durchgeführt. Die Gleichgewichte im System $(K_2 \cdot\cdot Mg \cdot\cdot)$—$(Cl_2'', Br_2'')$—$H_2O$ bei 25° sind im wesentlichen in Fig. 264 abzulesen. Die Kaliumgehalte sind darin auf der horizontalen, die $Mg \cdot\cdot$-Gehalte auf der vertikalen Achse abgetragen, während die horizontale Schnittlinie für die Darstellung des Verhältnisses Br : Cl in Molekularprozenten dient. KCl und KBr bilden bei 25° eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, ebenfalls $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$, während zwischen Carnallit und dem Bromcarnallit $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$ ein Fall von Isotrimorphie (vgl. S. 113) vorliegt: Carnallit

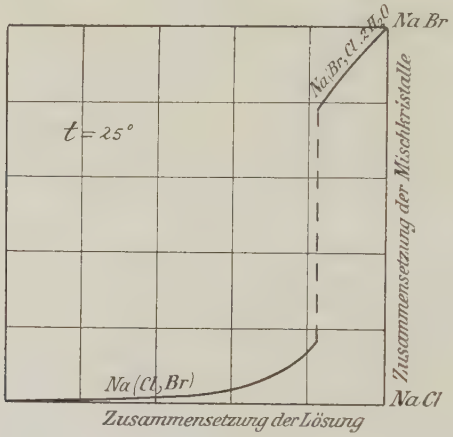


Fig. 265. Mischkristallbildung im System NaCl-NaBr-H_2O (nach BOEKE).

ist rhombisch-pseudohexagonal, Bromcarnallit rhombisch-pseudotetragonal, und die dazwischenliegenden Mischkristalle sind von 12,2 bis 85 Mol.-% Bromcarnallit wirklich tetragonal. Für die Ausscheidungen in den Salzlagerstätten kommen nur die Mischkristalle mit einigen Zehntelprozenten Brom in Betracht.

Im Gegensatz zu Bischofit, Carnallit und Sylvin (sowie dem Tachhydrit) kann das Steinsalz nur sehr geringe Mengen Brom in fester Lösung aufnehmen. Unterhalb 50,7° scheidet sich aus einem Teil der Lösungen von NaBr und NaCl ein Dihydrat Na (Cl, Br) · $2\,H_2O$ aus (vgl. Fig. 265 nach H. E. BOEKE, l. c.). Erst wenn der Bromgehalt der Lösungen des Steinsalzes beträchtliche Werte annimmt, steigt auch derjenige der Mischkristalle deutlich an, so daß schließlich oberhalb 50,7° eine kontinuierliche Mischkristallreihe zwischen NaBr und NaCl besteht[2]).

Aus den Kristallisationsversuchen konnte gefolgert werden, wieviel Brom die Kristalle enthalten müssen, wenn in der Lösung z. B. 1 Mol.-% des Chlors durch Brom

[1]) H. E. BOEKE, Zeitschr. f. Krist. **45**, 1908, 346; Zentr.-Bl. f. Min. **1908**, 710.
[2]) R. SCHOBERT, Dissert. Leipzig, 1912.

ersetzt ist. Die Temperatur übt innerhalb der für die Salzbildung in den Kalisalzlagern gesteckten Grenzen auf diese Zahlen keinen merklichen Einfluß aus.

	$100\frac{\text{Mol Br}}{\text{Mol Br} + \text{Mol Cl}}$	Gew.-% Br in den Kristallen
Lösung	1	—
Bischofit	0,5	0,39
Carnallit	0,32	0,28
Sylvin, aus an Carnallit gesättigter Lösung	0,34	0,36
Desgl., aus Mg-freier Lösung	0,18	0,19
Tachhydrit	0,22	0,20
Steinsalz, aus stark Mg-haltiger Lösung	0,018	0,025
Steinsalz, aus Mg-freier Lösung	0,012	0,016

Diese synthetischen Daten stimmen mit dem Naturvorkommen gut überein. Der bei Vienenburg in großen Mengen auftretende Bischofit

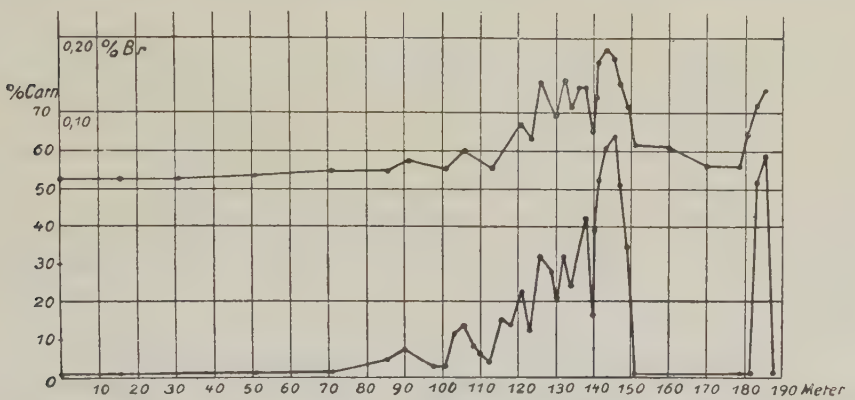


Fig. 266. Carnallit- und Bromgehalt im Profil der älteren Salzfolge des Berlepschwerks Staßfurt (nach Boeke).

hat den relativ höchsten Gehalt an Brom (ca. 0,5 %)[3]; das Steinsalz ist fast bromfrei, Carnallit und Sylvin weisen einen ungefähr gleichen Gehalt von 0,2—0,4 % Br bei Material von den verschiedensten Stellen im deutschen Kalisalzgebiete auf. Auch steigt der Bromgehalt in einem Vertikalschnitt durch die Lagerstätte von Staßfurt mit dem Gehalt an Carnallit regelmäßig auf und ab (Fig. 266; bei den Meterzahlen 150 bis 160 des Profils ist das Steinsalz sylvinhaltig und führt daher auch Brom).

Bei der Prüfung der horizontalen Verbreitung des Broms im Kalisalzareal ergab sich die auffallende Tatsache, daß im zentralen Teile nördlich und nordwestlich vom Harze ein deutliches Maximum der Bromführung des Carnallits vorhanden ist, im Vergleich zu den randlichen Partien des Salzgebietes. Der Gedanke liegt nahe, daß hier die größte Tiefe des einheitlichen Laugenbeckens der Zechsteinzeit liege, wo die Bromide mithin zuletzt in den Mischkristallen auskristallisierten. Nachdem man eingesehen hatte, daß die weitgehende Verschiedenheit der Salze in den verschiedenen Teilen des ganzen Gebietes auf

[1]) L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Ch. **30**, 1917, 95 f.

eine nachträgliche Metamorphose zurückgeführt werden kann, erscheint die Annahme eines ursprünglich einheitlichen Beckens berechtigt. Im Meerwasser ist nach L. W. WINKLER[1]) 63,81 mg Br′ im Liter enthalten, das Verhältnis Br′ : Cl′ also 1 : 288.

Jod. Im Meerwasser beträgt der Jodgehalt mit 0,05 mg pro Liter[2]) wesentlich weniger als der Bromgehalt (ca. 65 mg im Liter). Daher kommt das Jod im Gegensatz zum Brom nur in äußerst geringen Spuren in den Kalisalzlagerstätten vor. So fand E. ERDMANN[3]) mit eigens dazu ersonnenen Methoden als Höchstgehalt für die Zechsteinsalze 0,42 mg Jod in 10 kg Sylvin des Hartsalzes von Neu-Staßfurt. In 100 kg Carnallit von ebendort sind weniger als 0,1 mg Jod vorhanden, in 10 kg Kainit von Kalusz aber fand man etwa 8,7 mg Jod.

In einer „Urlauge" der Lagerstätte der Gewerkschaft „Friedrich Franz" zu Lübtheen in Mecklenburg fand K. KOELICHEN[4]) nach der ERDMANNschen Methode den relativ hohen Gehalt von 2,7 mg Jod im Liter der Lauge gegen 3,96 g Brom. Das umgebende Hartsalz erwies sich als jodfrei. Ebenfalls in Urlaugen fand L. W. WINKLER[5]) 1,8, 2,2 und in einem Falle sogar 17 mg im Liter.

Für das Fehlen des Jodes in den Kalisalzlagerstätten fand H. E. BOEKE durch synthetische Versuche[6]) die Erklärung in der Tatsache, daß das Jod im Gegensatz zu Brom nicht merklich die Fähigkeit besitzt, Chlor in den Chloriden isomorph zu vertreten. Das Jodid mußte sich infolgedessen in den Endlaugen ansammeln und konnte dort leicht bei der folgenden Metamorphose der Salze weggeführt werden. Das Verhältnis J : Br (im Meerwasser 0,034 : 1) ist aber nach M. RÓZSA[7]) selbst in wirklich Jod enthaltenden Carnalliten zu 0,0008—0,0014 : 1 verschoben.

Karbonate. Auffallenderweise fehlen Karbonate in den deutschen Kalisalzlagerstätten fast gänzlich. Vereinzelte Angaben, wie diejenige von BÜCKING[8]) über einige Magnesitkriställchen, die angeblich aus dem Carnallit von Douglashall bei Westeregeln stammen, haben für eine große marine Ablagerung keine wesentliche Bedeutung. Dagegen wird in den hangenden Partien des grauen Salztones ein hoher Gehalt von Magnesit (etwa 30%) angetroffen. Diese von PRECHT 1882 zuerst beobachtete Tatsache hat sich später allgemein bestätigt. Neben dem Magnesit ist auch Calciumkarbonat vorhanden, und zwar oft als freier Kalkspat; in den tertiären Kalisalzen des Oberelsaß auch als Dolomit[9]). Über die Bildungsbedingungen des ungewöhnlichen Ton-Magnesitgesteines liegen synthetische Versuche noch nicht vor.

Ammoniak und Nitrate. BILTZ und MARCUS haben das Vorkommen von Stickstoffverbindungen in den Kalisalzlagerstätten eingehend untersucht. Zunächst wurde das Profil des Staßfurter Salzlagers, das schon für die Feststellung der Bromführung gedient hatte (Fig. 266, S. 501), auch in bezug auf den Ammoniakgehalt geprüft. Ebenso wie das Brom ist auch der NH_3-Gehalt an Carnallit gebunden, die Mengen sind aber

[1]) L. W. WINKLER, Zeitschr. f. angew. Ch. **29**, 1916, 68.

[2]) Nach A. GAUTIER, Compt. rend. **128**, 1899, 1069; **129**, 1899, 9 sind es 2,0 mg; das Jod nimmt GAUTIER zum großen Teile in organischen Verbindungen enthalten an; anorganisches Jod ist aber auch im Meerwasser vorhanden, und zwar sowohl in Form des Jodid- wie des Jodations (L. W. WINKLER, Zeitschr. f. angew. Ch. **29**, 1916, 205—207).

[3]) E. ERDMANN und K. KRAZE, Zeitschr. f. angew. Ch. **23**, 1910, 342; Kali **4**, 1910, 117.

[4]) K. KOELICHEN, Kali **7**, 1913, 457.

[5]) L. W. WINKLER, Zeitschr. f. angew. Ch. **29**, 1916, 451f.

[6]) H. E. BOEKE, Zeitschr. f. Krist. **45**, 1908, 388.

[7]) M. RÓZSA, Zentr.-Bl. f. Min. **1917**, 175.

[8]) H. BÜCKING, Kali **5**, 1911, 221.

[9]) C. REIDEMEISTER, Dissert. Kiel, 1911; M. RÓZSA, Zeitschr. f. anorg. Ch. **93**, 1915, 137—150. Auch der „Pegmatitanhydrit" im Hangenden des roten Salztones enthält Dolomitkristalle, spitzrhomboedrisch ausgebildet.

erheblich geringer und betrugen maximal 0,77 mg NH_3 in 10 g Salz mit 51,7% Carnallit, also ungefähr 0,01%. Die übrigen Salze erwiesen sich als praktisch frei von Ammoniak, mit Ausnahme des Kainits von Neu-Staßfurt (mit 0,13 mg NH_3 auf 10 g). Aus ihren Bestimmungen schlossen BILTZ und MARCUS[1]), daß ein durch Auflösung des Staßfurter Salzlagers entstandenes Meerwasser normaler Salzkonzentration einen Ammoniakgehalt von etwa 0,056 mg NH_3 im Liter aufweisen müßte. Diese Zahl stimmt auffallend gut überein mit zuverlässigen Ammoniakbestimmungen des heutigen Ozeanwassers, die 0,05 mg NH_3 im Liter ergaben.

Der Ammoniakgehalt des Vienenburger und Schönebecker Salztones (ca. 0,15 mg NH_3 auf 10 g Einwage) ist wohl auf spärliche organische Reste in jenen Horizonten zurückzuführen, ebenso das Vorkommen von Nitrat in den mittleren Salztonschichten von Staßfurt und im Schönebecker Salzton (0,1—0,2 mg N_2O_5 auf 10 g Einwage). In den ersteren von Staßfurt hatte ZIMMERMANN[2]) schon früher marine Versteinerungen von Zweischalern entdeckt. Nitrit ist in den Kalisalzlagerstätten oder im Salzton bisher nicht angetroffen worden.

Zur synthetischen Ergänzung ihrer Bestimmungen haben BILTZ und MARCUS[3]) die Mischkristallbildung von Carnallit und „Ammoniumcarnallit" $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6\,H_2O$,

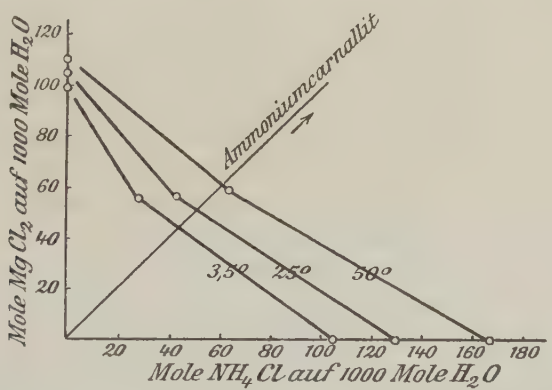


Fig. 267. Ammoniumcarnallitdiagramm (nach BILTZ-MARCUS).

untersucht; das letztere wie der Bromcarnallit rhombisch-pseudotetragonal kristallisierende Doppelsalz weicht von Carnallit und Bromcarnallit darin ab, daß es oberhalb ca. 40° aus Wasser unzersetzt umkristallisierbar ist, sich also etwa wie Alaun verhält (vgl. S. 459). Unterhalb 40° ist der Ammoniumcarnallit nur neben einer Lösung mit überschüssigem $MgCl_2$ stabil, und zerfällt also bei der Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von Salmiak (Fig. 267, wo die sehr kurzen Sättigungslinien für $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ allein weggelassen sind). — Carnallit und Ammoniumcarnallit bilden ebenso wie Carnallit und Bromcarnallit eine isotrimorphe Mischkristallreihe. KCl und NH_4Cl sind nur beschränkt mischbar (eine Mischungslücke von 20—98 Mol.-% NH_4Cl), während dem NaCl die Fähigkeit, NH_4Cl in fester Lösung aufzunehmen, völlig abgeht.

Rubidium, Caesium, Lithium, Thallium. Rubidium und Caesium kommen wohl als isomorphe Vertreter des Kaliums im Carnallit und Sylvin der Kalisalzlager vor. Der Gehalt an Rubidium im Carnallit beträgt etwa 0,03%, das seltene Element kann

[1]) W. BILTZ und E. MARCUS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **62**, 1909, 183; W. BILTZ, ebendort **64**, 1909, 215.

[2]) E. ZIMMERMANN, Monatsber. d. D. Geol. Ges. **56**, 1904, 47.

[3]) W. BILTZ und E. MARCUS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **71**, 1911, 166.

daher aus den Endlaugen der Carnallitverarbeitung in Form von Rubidiumalaun gewonnen werden. Der Caesiumgehalt beträgt nur etwa 2% von demjenigen des Rubidiums[1]). WILKE-DÖRFURT und HEYNE[2]) stellten fest, daß der Rubidiumgehalt in der Carnallitregion der Lagerstätte von Aschersleben nach dem Hangenden zu abnimmt, entsprechend der Tatsache, daß der Rubidiumcarnallit schwerer löslich ist als der Kaliumcarnallit.

Lithium ist bisher nur spektroskopisch nachgewiesen worden, sowie im Salze wie auch in den natürlichen Laugen, die oft in den Lagerstätten auftreten. Besonders die unschädlichen Laugeneinschlüsse, die als „Urlaugen" bezeichnet werden, sind durch deutliche Lithiumlinien im Spektrum gekennzeichnet, während die vadosen Lösungen, deren Auftreten der Lagerstätte meist verhängnisvoll wird, praktisch lithiumfrei sind (W. FEIT). Auch Thallium läßt sich spektroskopisch im Carnallit nachweisen[3]).

Eisen. Ehedem galten Eisenverbindungen als quantitativ ganz unwesentliche, wenn auch durch ihre Färbungskraft auffällige Bestandteile der Kalisalzlagerstätten. Durch die Entdeckung des Rinneits, $FeCl_2 \cdot 3\,KCl \cdot NaCl$ (1908) wurde jedoch eine Eisenverbindung bekannt, die für sich große Nester im Salze bilden kann. Ferner kommt Eisenoxydul in beträchtlicheren Mengen im Boracit (bis 7,9% FeO nach BÜCKING[4])) vor. Von dem weitverbreiteten Eisenglanz genügen aber schon 0,04%, um den Carnallit hochrot zu färben[5]), und ein ebenso geringer Gehalt von $FeCl_3$ verleiht dem Tachhydrit und seltener auch dem Carnallit eine wachsgelbe Farbe. Schließlich findet man auch gelegentlich Kriställchen von Pyrit und von Magnetit im Salze[6]).

Das Auffinden des Rinneits veranlaßte die quantitativ-synthetische Untersuchung seiner Bildungsverhältnisse im System $FeCl_2$-KCl-NaCl-H_2O[7]) durch H. E. BOEKE. Durch dilatometrische Bestimmungen stellte es sich heraus, daß das Tripelchlorid sich bei 26,4° aus $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$, KCl und NaCl bildet, daß also diese Temperatur die untere Bildungsgrenze des Rinneits aus einer Lösung seiner Komponenten darstellt.

Man kann dies leicht demonstrieren, indem man Pulver von Rinneit mit gerade so viel Wasser vermischt, daß auf 1 Molekül $FeCl_2$ 4 Moleküle H_2O kommen. Unterhalb 26,4° bildet sich dann alsobald ein harter Kuchen eines Gemenges von KCl, NaCl und $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$, der oberhalb 26,4° in eine breiige Masse von Rinneit neben Lösung übergeht. Der Versuch läßt sich mit der gleichen Masse beliebig oft wiederholen.

Daraufhin konnte das Bildungsfeld des Rinneits im Diagramm NaCl-KCl-$FeCl_2$-H_2O (Fig. 268) durch Löslichkeitsbestimmungen bei 38° ermittelt werden. Diese Temperatur von 38° bildet die untere Ent-

[1]) E. ERDMANN, in „Deutschlands Kalibergbau" 1907, S. 27.

[2]) E. WILKE-DÖRFURT, Kali **6**, 1912, 245; G. HEYNE, Dissert. Göttingen, 1912. Ein Rubidiumkainit existiert nicht, wohl aber Rubidium- und Caesiumferrochloride vom Typus des Douglasits (s. u.). Rubidium- und Caesiumcarnallite waren schon vordem bekannt.

[3]) Literatur s. bei E. ERDMANN, l. c.

[4]) H. BÜCKING, Zeitschr. f. Krist. **15**, 1889, 574.

[5]) Vgl. G. PARCHOW, Kali, **4**, 1910, 95.

[6]) Z. B. auch Magnetkies in Kainit und Steinsalz, vgl. E. HARBORT, Kali, **9**, 1915, 250—253.

[7]) H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. **1909**, II, 41.

stehungstemperatur eines Doppelsalzes $FeCl_2 \cdot KCl \cdot 2\,H_2O$. Die Wahl der Temperatur von 38° bezweckte daher, einerseits ein möglichst großes Bildungsfeld für die Rinneitdarstellung zu erhalten, und andererseits die Komplikation durch Mitberücksichtigung des Doppelsalzes $FeCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$ zu vermeiden. Das Diagramm Fig. 268 zeigt, daß der Rinneit bei 38° aus einer Lösung in der Mitte des Feldes IHG, etwa von der Zusammensetzung 123,4 g $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$; 20,90 g KCl; 5,95 g NaCl und 55 g H_2O erhalten werden kann. Tatsächlich schied sich bei der Eindunstung einer solchen Lösung das mit dem natürlichen Mineral identische rhomboëdrisch-pseudoreguläre Tripelchlorid aus[1]). Weiterhin geht aus dem Diagramm hervor, daß aus einer Lösung von der Zusammensetzung des Rinneits in Wasser beim isothermen Eindunsten bei 38°

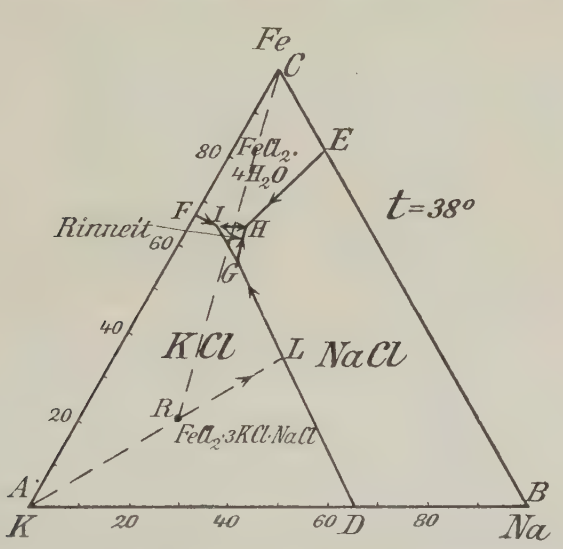


Fig. 268. Isotherme für 38° des Systems KCl-NaCl-$FeCl_2$ (Rinneitdiagramm) (nach Boeke).

zunächst KCl, dann ein Gemenge von KCl und NaCl auskristallisiert; im Punkte G werden diese Ausscheidungen wiederum unter Rinneitbildung aufgezehrt.

In der Natur bildete sich der Rinneit wahrscheinlich aus sekundären $MgCl_2$-haltigen Lösungen; es war daher von Interesse, auch die Komponente $MgCl_2$ in die Untersuchung mit einzubeziehen, was ebenfalls von H. E. Boeke durchgeführt wurde[2]). Es stellte sich dabei heraus, daß $FeCl_2$ und $MgCl_2$ mit Wasser oberhalb 22,8° eine Verbindung $FeCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ bilden (Fig. 269), die bisher in den Salzlagerstätten noch nicht aufgefunden wurde, obgleich sie als wahrscheinlich vorhanden

[1]) Vgl. auch F. Rinne und R. Kolb, Zentr.-Bl. f. Min. **1911**, 337; O. Schneider, ebendort **1909**, 503.

[2]) H. E. Boeke, N. Jahrb. f. Min. **1911**, I, 48.

bezeichnet werden muß. Weiterhin vereinigen sich die Komponenten $FeCl_2$ und KCl oberhalb 38,3° zu der schon erwähnten Verbindung $FeCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$. Gleichzeitige Sättigung an Rinneit erniedrigt diese Temperatur auf 38,0°, und die Gegenwart von überschüssigem Carnallit auf 33,8°.

Die früher angegebene Verbindung $FeCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ mit dem Namen Douglasit existiert nicht, was eine spätere Untersuchung von G. HEYNE[1]) bestätigte. Der Douglasit ist somit aus der Reihe der Salzmineralien zu streichen.

Die Temperatur von 72,6° für die Entwässerung des $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ zu $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ erniedrigt sich durch die Gegenwart von $FeCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ auf 43,2°.

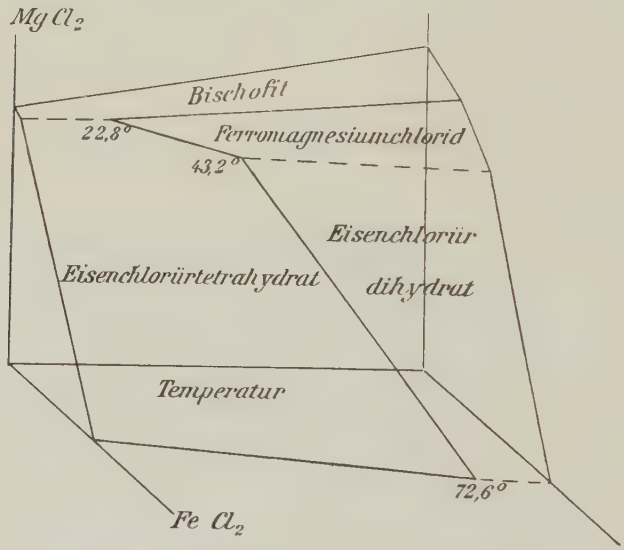


Fig. 269. Das System $FeCl_2$-$MgCl_2$-H_2O (nach BOEKE).

Im Anschluß an die Minimaltemperaturen für $FeCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (22,8°) und $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ (43,2°) bestimmte BOEKE die Sättigungsbedingungen im System $FeCl_2$-$MgCl_2$-KCl-H_2O. Fig. 270 gibt das aus den zwei vollständig bestimmten Horizontaldurchschnitten bei 22,8° und 43,2° (Fig. 271 a u. b, S. 508 u. 509) abgeleitete Raumdiagramm wieder.

Eine weitere Frage bezüglich der Eisenverbindungen in den Kalisalzlagerstätten betrifft die Bildung des Eisenglanzes Fe_2O_3 im Carnallit. Nach dem Befunde von A. JOHNSEN[2]) sind die Eisenglanzblättchen oft orientiert im Carnallit eingelagert, was auf eine Bildung innerhalb der festen Kristalle schließen läßt. Durch Kristallisationsversuche stellte H. E. BOEKE fest[3]), daß der Carnallit zweiwertiges Eisen als isomorphe Vertretung des Magnesiums aufzunehmen vermag. Mit Eisenchlorid $FeCl_3$ bildet dagegen der Carnallit keine festen Lösungen. Wahrscheinlich reagierte nun das leicht zer-

[1]) G. HEYNE, Dissert. Göttingen, 1912, S. 24.
[2]) A. JOHNSEN, Zentr.-Bl. f. Min. **1909**, 168.
[3]) H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. **1911**, I, 52.

setzliche Eisenchlorür im Carnallit mit dem Kristallwasser unter Bildung von Fe_2O_3 und Wasserstoff (nach PRECHT[1]). Als Zwischenstadium ist vermutlich auch $FeCl_3$ vorhanden gewesen[2]), wenigstens sind jüngere Carnallitbildungen manchmal durch diesen Bestandteil gelb gefärbt; auch im Tachhydrit, der ebenfalls $FeCl_2$ und nicht $FeCl_3$ in fester Lösung aufnehmen kann[3]) ist das Ferrichlorid als färbender Gemengteil vorhanden. In späteren geologischen Perioden wird der Tachhydrit vielleicht ebenso wie der jetzige Carnallit rot und nicht gelb gefärbt sein.

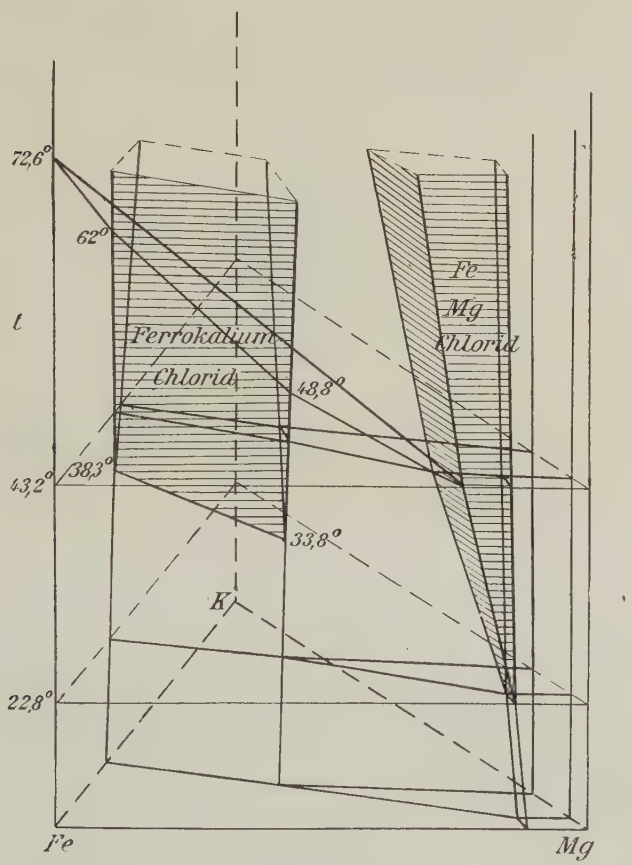


Fig. 270. Temperatur-Konzentrations-Diagramm des Systems $FeCl_2$-$MgCl_2$-KCl-H_2O (nach BOEKE).

Aluminium. Abgesehen von den tonigen Beimengungen des Salzes und den Salztonhorizonten der Lagerstätten hat man nur ein einziges tonerdehaltiges Mineral in den deutschen Kalisalzen angetroffen. Es ist dies der Koenenit, $2MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot$

[1]) H. PRECHT, Zeitschr. f. angew. Ch. **18**, 1905, 1935 und früher.

[2]) Der Erythrosiderit, $FeCl_3 \cdot 2KCl \cdot H_2O$, ist noch nicht in den Kalisalzlagerstätten beobachtet worden, dagegen ist er nach A. LACROIX als pneumatolytische Bildung am Vesuv beschrieben. Eisenchlorid kommt in den Salzlagern in Flüssigkeitseinschlüssen sicher vor.

[3]) P. KLING, Dissert. Halle a. S., 1918, S. 31.

$Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ oder $6H_2O$[1]). Diese Verbindung ist besonders dadurch merkwürdig, daß sie chemisch abgebaut werden kann, ohne ihre optische Einheitlichkeit zu verlieren, ähnlich den Zeolithen (S. 398) den dunklen Glimmern (S. 412) usw. So verschwindet bei einer mehrtägigen Behandlung des Minerals mit destilliertem Wasser das $MgCl_2$; durch 100stündiges Kochen mit konzentrierter Salmiaklösung bleibt nur $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ übrig, und schließlich bildet sich beim Erhitzen des letzteren Al_2O_3. Bei diesem weitgehenden Abbau bleibt immer die Einheitlichkeit der Kristallblättchen und die einachsige Interferenzfigur im konvergenten polarisierten Lichte erhalten, wobei nur die Höhe und das Zeichen der Doppelbrechung gegenüber dem ursprünglichen Zustande des Minerals eine Änderung erfährt. Erhitzt man jedoch den unveränderten Koenenit, so findet eine schnelle Zerstörung des Kristallgebäudes statt.

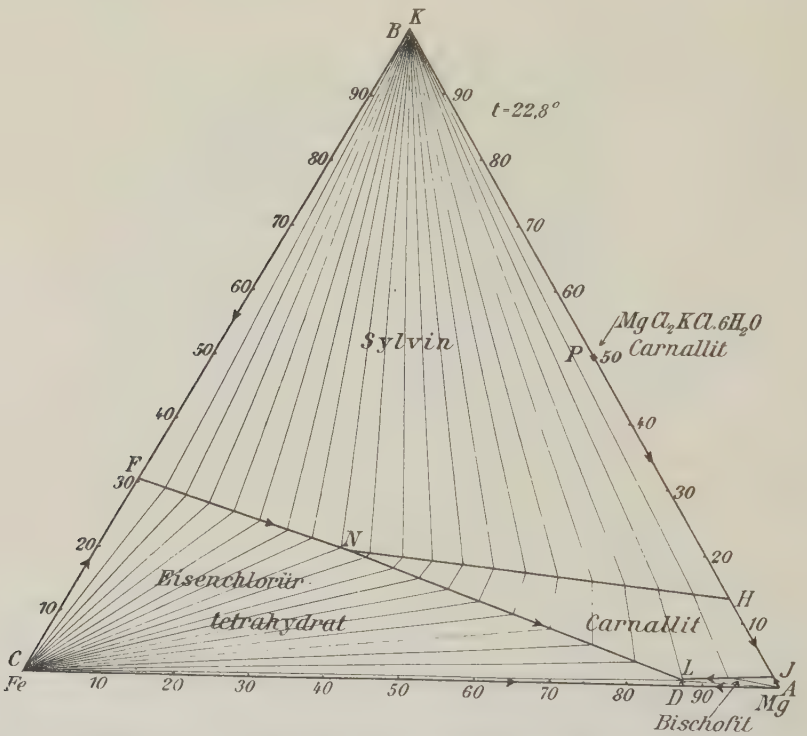


Fig. 271a. Isotherme für t = 22,8° des Systems $FeCl_2$-MgCl-KCl-H_2O (nach Boeke).

Kupfer, Silber, Gold. Ein Kupfergehalt sowohl des älteren Steinsalzes wie des Carnallits ist in einigen Kilogramm Material qualitativ ohne weiteres mittels Schwefelwasserstoff nachweisbar und wurde von Biltz und Marcus[2]) elektrolytisch zu 2 mg Kupfer in 4 kg des älteren Steinsalzes bestimmt. Das Kupfer im Steinsalz und Carnallit ist in löslicher Form vorhanden[3]) und in beiden Salzarten zu ungefähr gleichen Mengen (im Gegensatz zum Gehalt an Brom und Ammoniak, die sich im Carnallit anreicherten). Ein durch Auflösen der Staßfurter Salzlagerstätte entstandenes Meerwasser

[1]) F. Rinne, Zentr.-Bl. f. Min. **1902**, 493.

[2]) W. Biltz und E. Marcus, Zeitschr. f. anorg. Ch. **64**, 1909, 236.

[3]) F. Glöckner (Kali, 8, 1914, 307) beschreibt stecknadelkopfgroße Kriställchen von Kupferkies aus konglomeratischem Carnallit der Umgebung von Bleicherode.

normalen Salzgehaltes müßte nach den Bestimmungen von Biltz und Marcus etwa 17 mg Cu in 100 l enthalten, während Dieulafait beim heutigen Meerwasser 10—12 mg ermittelte.

Die tonigen Schnüre im Steinsalz führen ungefähr anderthalbmal soviel Kupfer als das angrenzende Steinsalz, und im grauen Salzton mit dem angrenzenden Anhydrit fand sich die relativ erhebliche Menge von etwa 5 mg auf 1 kg Substanz. Diese Anhäufung des Kupfers in den tonigen Partien des Salzlagers rührt wohl von einem Adsorptionsprozeß her, der mit teilweiser hydrolytischer Spaltung des Kupfersalzes verbunden ist. Die Kupferverbindung im Ton ist unlöslich in Wasser (Biltz und Marcus).

Der Silbergehalt des Staßfurter Steinsalzes wurde zu 34 mg pro t gefunden. Der Gehalt an Gold im heutigen Meerwasser von ungefähr 64 mg pro Tonne ließe eine

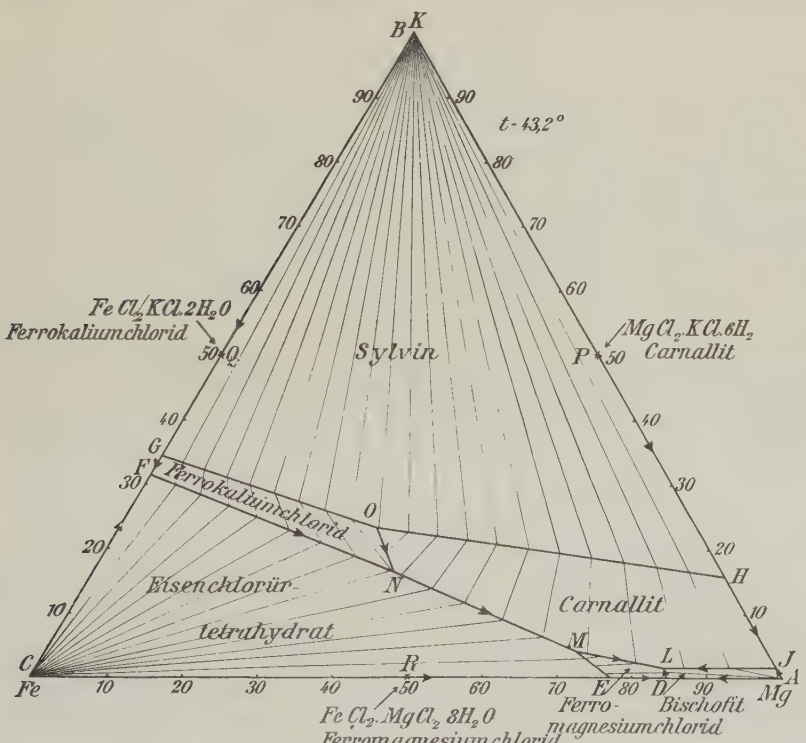


Fig. 271 b. Isotherme für t = 43,2° des Systems $FeCl_2$-$MgCl_2$-KCl-H_2O (nach Boeke).

nicht unerhebliche Goldführung der Kalisalzlagerstätten erwarten. Dies hat sich jedoch nicht bestätigt, indem K. Friedrich[1]) bei einer sorgfältigen analytischen Prüfung nur vereinzelt im Carnallit und Salzton 12—13 mg Gold pro Tonne nachweisen konnte.

Erdöl und Gase. In den Kalisalzen kommen nicht selten, wenn auch meist nur in geringen Mengen, Ausströmungen von Erdöl vor. Das Petroleum zeigt an verschiedenen Stellen recht verschiedene Eigenschaften und stimmt auch meist nicht mit den sonst bekannten deutschen Erdölen überein[2]). Ein Eingehen auf diese Fragen führte hier zu weit. Andere Vorkommnisse von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die wohl

[1]) K. Friedrich, Metallurgie, **3**, 1906, 627.
[2]) E. Graefe, Zentr.-Bl. f. Min. **1910**, 1.

auf Spuren organischen Lebens in den Salzlagern hindeuten, finden sich in den mikroskopischen Flüssigkeitseinschlüssen des Steinsalzes, wo dann oft zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, ein stark lichtbrechender sehr viskoser Kohlenwasserstoff und eine leicht bewegliche wässerige Lösung, sichtbar sind.

Wichtiger als diese Erdölvorkommnisse sind die Gasausströmungen im Salze, die dort, wo es sich um brennbare Produkte handelt, oft jahrelang andauernde Flammen liefern. Neben untergeordneten Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Stickstoff sind von besonderer Bedeutung[1]): Methan und verwandte Kohlenwasserstoffe, besonders im Hauptanhydrit oberhalb des Salztones, fernerhin auch im älteren Steinsalz; Wasserstoff nur in den Kalisalzlagern selbst, hauptsächlich im Carnallit, wahrscheinlich bei der Bildung von Eisenglanz aus Eisenchlorür und Wasser entstanden, s. o. S. 507; Kohlendioxyd auf den Lagerstätten des Werragebietes, wo das Salz infolge von Basaltdurchbrüchen mit dem Gase imprägniert ist (Knistersalz).

Besonderes Interesse erregt der Befund von E. ERDMANN[2]), daß eine wesentlich aus Wasserstoff bestehende Gasausströmung im Salzbergwerk Leopoldshall bei Güsten einen Gehalt von 0,17% Helium aufwies. Vielleicht steht dieses Heliumvorkommen mit der Radioaktivität des Kaliums[3]) in Beziehung, obgleich man beim Kalium bis jetzt keine α-Strahlung, folglich auch keine Heliumbildung durch radioaktiven Zerfall unmittelbar nachweisen konnte. Im übrigen soll auf die Anwendung der Radioaktivität auf mineralogische und petrologische Fragen hier nicht eingegangen werden[4]).

Vielleicht steht auch die häufige Blaufärbung des Steinsalzes als Kluftmineral der Salzlager mit radioaktiven Prozessen in Beziehung. Wenigstens fand VALENTINER[5]) im blauen Steinsalz ungefähr sechsmal so viel Helium als die von STRUTT im gewöhnlichen Steinsalz nachgewiesene Menge. Trotz der ausgedehnten Literatur über das blaue Steinsalz ist es noch immer nicht einwandfrei gelungen, die Natur des färbenden Körpers zu ermitteln. Meist nimmt man dafür metallisches Natrium an, obwohl die große Unbeständigkeit dieses Metalls diese Annahme etwas unwahrscheinlich macht[6]).

---

[1]) Vgl. SCHEERER, Kali, 5, 1911, 442. Neuerdings GROPP, Kali 13, 1919, 70—76.

[2]) E. ERDMANN, Ber. d. D. Chem. Ges. 43, 1910, 777.

[3]) HENRIOT und YVAVON, Compt. rend. 149, 1909, 30.

[4]) S. den diesbezüglichen Aufsatz von ST. MEYER in C. DOELTERs Handb. d. Min.-Ch., Bd. III, 1, 1913, 235—248.

[5]) S. VALENTINER, Kali, 6, 1912, 1.

[6]) S. dazu auch C. DOELTER, Die Farben der Mineralien, Braunschweig, 1915, S. 68, wo die Möglichkeit einer elektrolytischen Zersetzung des Steinsalzes ins Auge gefaßt wird.

Abschnitt F

Metamorphose der Gesteine

1. Allgemeines

Wir sprechen im Sinne von VAN HISE von einer katamorphen Umwandlung der zu Tage liegenden Eruptivgesteine, wenn dieselben eine Anpassung an die Zustandsbedingungen der Atmosphäre oder Hydrosphäre erfahren. In diesem Sinne können wir die hydrothermale Zersetzung der Magmengesteine und die Verwitterungserscheinungen sowie die Bildung der Sedimente aus ihren Trümmern und Lösungen verstehen. Es bilden sich Substanzen von geringerem Molekulargewicht und geringerer Dichte[1]). Werden die ursprünglichen Gesteine oder die Sedimente, welche aus ihnen hervorgegangen sind, aber erneut den Zustandsverhältnissen größerer Tiefen genähert, so stellen sie sich in anamorpher Umbildung auf die neuen Bedingungen ein. Es bilden sich alsdann auch Mineralien von größerem Molekulargewicht und größerer Dichte. Werden fertig gebildete Gesteine also nachträglich einer hohen Temperatur oder einem hohen allseitigen Druck, oder einer einseitigen Druckbeanspruchung (Streß), oder beiden gleichzeitig ausgesetzt, so befinden sich demnach ihre Gemengteile unter den neuen Umständen meist nicht mehr im Gleichgewicht. Zur Anpassung an diese neuen Bedingungen finden Reaktionen im Gestein statt, ein Vorgang, der allgemein als Gesteinsmetamorphose bezeichnet werden kann. Je nach dem vorwiegend beteiligten Faktor unterscheidet man eine Thermometamorphose, wenn die Temperatur, Druck- oder Dynamometamorphose (auch als Dislokationsmetamorphose bezeichnet), wenn der Druck (oder orogenetische Ortsverschiebungen) die Hauptrolle bei der Veränderung des Gesteins spielte. In vielen Fällen wird die Metamorphose wirksam unterstützt durch das Hinzutreten von Stoffen, die dem ursprünglichen Gesteine fremd waren. Diese Stoffzufuhr tritt besonders auf, wenn das Gestein in Berührung mit einem flüchtige Stoffe führenden Magma kommt, und wir bezeichnen die solcherart bedingten

---

[1]) Vgl. C. K. LEITH und W. J. MEAD, Journ. of Geol. **20**, 1912, 353—361. Allgemeines s. a. bei B. GOSSNER, Geol. Rundschau **6**, 1915, 218—241.

Änderungen des Gesteins als Folgen einer Kontaktmetamorphose, insbesondere als einer Kontaktpneumatolyse oder Kontaktdruckmetamorphose. Auch durch die in der Erdkruste zirkulierenden Lösungen kann ein Gestein in seinem stofflichen Bestande weitgehende Veränderung erfahren. Den letzteren Vorgang nennt man eine Änderung des Gesteins durch Metasomatose, besonders wenn es sich dabei um einen gleichzeitigen Absatz von Schwermetallverbindungen handelt (man spricht daher von metasomatischen Erzlagerstätten).

Naturgemäß werden insbesondere die bei niederer Temperatur gebildeten Gesteine, also die Sedimente, durch Thermometamorphose deutlich und oft wesentlich umgeändert. Wir sahen bereits im Beispiel der Thermometamorphose der Salzmineralien bei gleichzeitiger Druckbeanspruchung durch orogenetische Vorgänge einen solchen Umwandlungsprozeß im größten Maßstabe. Bei den Eruptivgesteinen stellt die nachträgliche Erhitzung bloß eine Erneuerung der ursprünglichen Bildungsbedingungen dar, und man kann deshalb bei ihnen eine wesentliche Änderung des Charakters durch Thermometamorphose nicht erwarten. Für die Metamorphose unter Stoffzufuhr besteht freilich ein solcher Unterschied der Sedimente und Eruptivgesteine nicht in dem Grade; denn ein jedes Gestein kann entsprechend dem Charakter der eintretenden Stoffe und seiner chemischen Reaktionsfähigkeit in diesem Falle eine weitgehende Änderung erfahren. Schließlich kann die Wirkung von Druck und Streß nicht nur mit Strukturänderungen des Gesteines durch Zertrümmerung verknüpft sein — was uns hier weniger beschäftigen soll — sondern auch mit chemischen Reaktionen in demselben. Letzteres wird allerdings immer nur aus petrographischer und geologischer Beobachtung gefolgert, denn der experimentelle Beweis ist noch nicht gelungen (vergl. weiter unten).

Die Kontaktmetamorphose könnte in manchen Fällen als die Umkehrung der Verwitterung bezeichnet werden. Besonders deutlich wird diese Auffassung bei der in den Kontaktgesteinen häufigen Umwandlung von Chlorit in Biotit. Naturgemäß ist die Veränderung durch Kontaktmetamorphose am intensivsten in der nächsten Umgebung eines Eruptivmassives, und klingt nach außen hin allmählich ab. A. Bergeat[1]) unterscheidet danach eine perimagmatische und eine apomagmatische Kontaktmetamorphose, d. h. eine solche in der unmittelbaren Umgebung der Eruptivmassen, verbunden mit der Kontaktpneumatolyse, und eine in größerer Entfernung vom Eruptivgestein stattfindende Umwandlung durch Wirkung hydrothermal-ascendenter Lösungen. Bei dieser letzteren indirekten Art der Kontaktmetamorphose ist die Beziehung zu dem Eruptivgestein oft geologisch nicht aufgeschlossen, und daher

[1]) A. Bergeat, vergl. Fortschr. d. Min. **2**, 1912, 9—23.

weniger sicher. Typisch für den inneren perimagmatischen „Kontakthof" ist z. B. das Vorkommen von Pyroxenen, während in der äußeren Zone und in größerer Entfernung vom Magmenherde die Amphibole vorherrschen. Dieser Unterschied steht mit den Stabilitätsbedingungen dieser beiden Mineralien (S. 283) im Einklang.

Bei kontaktmetamorphen Gesteinen gelingt es oft, die hauptsächlichsten Faktoren der Metamorphose festzustellen, besonders wenn das unveränderte Gestein der Analyse ebenfalls zugänglich ist. Hier hat die induktive Forschung sichere Anhaltspunkte. Viel weniger ist dies der Fall bei den kristallinen Schiefern, wo Streßwirkungen, Temperaturänderungen und Durchtränkung mit Fremdstoffen durch sehr lange Zeiträume hin und abwechselnd tätig gewesen sind. Im Gegensatz zu dem gewissermaßen akuten Prozeß der Kontaktmetamorphose ist die Dynamo- und Dislokationsmetamorphose ein chronisch verlaufender Vorgang. Deshalb ist auch die induktive genetische Erforschung der kristallinen Schiefer bisher noch am allerwenigsten vorangeschritten.

Das physikalisch-chemische Studium der Bildung der metamorphen Gesteine wird besonders noch dadurch erschwert, daß nicht eine einheitliche flüssige Phase wie bei den magmatischen Gesteinen oder den Sedimenten des Meerwassers vorliegt. Jeder Volumteil des in der Metamorphose begriffenen Gesteins bildet vielmehr ein System für sich mit seinen eigenen Druck- und Temperaturverhältnissen, seinen eigenen Komponenten und seiner flüssigen oder gasförmigen „mobilen" Phase. Die Übertragung der Ergebnisse von Gleichgewichtsuntersuchungen auf das Naturvorkommen muß daher für die metamorphen Gesteine anders geschehen als für die primären Bildungen, seien es magmatische oder sedimentäre Produkte. Aber auch in den kleinen Volumenteilen, in welchen sich die verschiedenen chemischen Umsetzungen abspielen, darf eine Gleichgewichtsbildung keinesfalls als Regel angenommen werden. Bei der Besprechung der Salzlagerstätten haben wir bereits gesehen, daß sich z. B. der Tachhydrit bei der Metamorphose des Salzgebirges in inniger Verwachsung mit Sylvin bilden kann, obgleich diese Paragenese im Gleichgewichtszustande ausgeschlossen sein muß. Was nun bei so reaktionsfähigen Körpern wie den chloridischen Salzmineralien auftritt, ist bei den so trägen Silikaten noch viel mehr zu erwarten. Besonders ist auch die Anwendung der Phasenregel zur Feststellung der möglichen Zahl der Mineralien im metamorphen Gesteine von geringem Werte (vergl. S. 6). Nach alledem ist die Ermittelung der Gleichgewichte in den Systemen, die uns in den metamorphen Gesteinen entgegentreten, für das Studium der Entstehung dieser Gesteine durchaus notwendig, aber doch nur als eine Vorstufe für weitere Spezialforschungen auf statistischer Grundlage. Erst, wenn einmal der Idealfall des

Gleichgewichtes bekannt ist, kann überhaupt eine Abweichung vom Gleichgewicht beurteilt werden[1]).

2. Der Stofftransport bei den metamorphen Vorgängen

Der Stofftransport, der die Gesteinsmetamorphose oft begleitet und sie wesentlich beeinflußt, kann auf verschiedene Weise erfolgen, und zwar 1. durch Fließen durch Hohlräume infolge äußerer Druckunterschiede; 2. auf dem Wege der Diffusion in flüssigen und festen Medien. 3. durch Kapillarität.

Über das Fließen der natürlichen Lösungen und Gase (die Konvektionsströmung) bei hoher Temperatur, die Größenordnung seiner Geschwindigkeit und des erforderlichen Druckes fehlt uns noch jeder experimentelle Anhaltspunkt. Auch die dünnflüssigsten trockenen Silikatschmelzen, wie etwa geschmolzener Sillimanit, brauchen Stunden, um in geringer Menge infolge der Schwere aus einer kleinen Öffnung auszufließen[2]). Demgegenüber zeigt die petrographische Erfahrung, daß enge Apophysen oft kilometerlang verfolgt werden können. Diese Beobachtung ist mit einer großen Viskosität und entsprechend langsamem Fließen der intrudierenden Magmenmasse schwer vereinbar, sie läßt vielmehr auf eine weitgehende Verringerung der Viskosität durch aufgelöste flüchtige Bestandteile schließen. Die heutige Experimentaltechnik ist jedoch noch nicht für die Untersuchung von Systemen dieser Art ausgebildet.

Die Diffusion in flüssigen Medien ist schon S. 34 kurz besprochen worden; sie dürfte bei den magmatischen Lösungen im Vergleich zu der Konvektion nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen, wie es z. B. die häufige Fluidalstruktur in Gesteinsgläsern deutlich zeigt[3]). Bei gewöhnlichen, etwa wässerigen Lösungen gleichen sich derartige Konzentrationsunterschiede durch Diffusion sehr schnell aus, bei den unterkühlten Silikatschmelzen (Gläsern) dagegen bleiben sie auch durch geologische Zeiträume hindurch bestehen. Allerdings kann eine hohe Temperatur die Diffusion unter Umständen außerordentlich beschleunigen. Systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand fehlen noch fast ganz[4]).

[1]) Bei der von J. Johnston und P. Niggli (Journ. of Geol. **21**, 1913, 481—506; 588—624; N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **37**, 1914, 495—576) gegebenen Übersicht über die physikalisch-chemischen Prinzipien der Gesteinsmetamorphose wurde auf die genannten Ungleichgewichte bei den Prozessen der Metamorphose Rücksicht genommen.

[2]) Vgl. F. M. Jaeger, Anleitg. z. Ausführg. exakt. phys.-chem. Messg. bei hoher Temp. Groningen 1913, S. 119 (statt „Platinröhrchen" ist dort wohl ein solches aus Iridium gemeint).

[3]) Über die Diffusion von Kohlenstoff in einem Kontaktquarzit s. G. B. Trener, Verhdl. d. K. Geol. Reichsanst. **1905**, 366.

[4]) Nach R. E. Liesegang (Geol. Diffusionen, 1912, S. 171) lassen sich rhythmische Diffusionsstrukturen vielleicht in den Kugeldioriten vermuten. Vgl. a. R. Kalb,

Die Diffusion in festen Medien[1]) fällt für die silikatischen Mineralien kaum ins Gewicht. Während bei den Metallen wie Gold in Zinn, Gold in Wismut, Silber in Zinn erhebliche Geschwindigkeiten nachgewiesen worden sind, haben sich die heterogenen Zonen in Silikatmischkristallen, so im Plagioklas, Granat, Augit, Turmalin usw. trotz des Ungleichgewichtes in geologisch alten Gesteinen erhalten können. Auch üben selbst Glühtemperaturen bei ihnen kaum einen Einfluß auf die Diffusion aus, denn die zonar gebauten Kristalle in den Tiefengesteinen sind nach der Ausscheidung aus dem Magma sicherlich sehr langsam abgekühlt, ohne ihre Heterogenität dabei zu verlieren[2]). Mit Rücksicht auf derartige Beobachtungen darf der Diffusion im festen Gesteinsverbande als Faktor der Gesteinsmetamorphose keine allzu große Bedeutung beigemessen werden. Bei den vielen Beispielen von Kontaktprozessen mit Stoffwanderung[3]) oft auf Entfernungen von mehreren hundert Metern sollten die Beobachter in ihren Erklärungen scharf unterscheiden zwischen der Diffusion in einem ruhenden Medium und der Konvektion durch Fließen. Die eigentliche Durchgasung der metamorphen Gesteine ist besonders ein Phänomen der Kontaktpneumatolyse (s. u.).

Eine besondere Art der Diffusion ist diejenige, welche mit einer chemischen Reaktion verknüpft ist. Wie orientierende Versuche von

Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 155—158. S. a. das über die Reaktionsränder um Einschmelzungsbrocken und die Rolle der Diffusion bei ihrer Bildung Ausgeführte bei N. L. Bowen (S. 44).

[1]) W. C. Roberts-Austen, Proceed. Roy. Soc. London, **59**, 1896, 281; **67**, 1901, 101. Phil. Transact. **187**, A, 1896, 383. G. Meyer, Wied. Ann. **61**, 1897, 225; **64**, 1898, 752. M. v. Wogau, Dissert. Freiburg 1907; Ann. d. Phys. **23**, 1907, 345. Siehe ferner G. Bruni und D. Meneghini, Rendic. d. R. Acc. Lincei, Rom, **20** (5a) I, 1911, 670—674; II, 921—931; G. Tammann, Lehrb. d. Metallogr. 1914, 209—211.

Eine Wiederholung der Versuche von Roberts-Austen unternahmen C. E. van Ostrand und F. P. Dewey, U. S. Geol. Surv. Profess. Pap. **95**, G; Amer. Journ. of Sc. [4] **41**, 1916, 216. Sehr wertvolle Beobachtungen über die Wanderung von Metallen in Sulfiden machte A. Beutell, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 470ff.; **1919**, 14—28.

Vergl. auch das technische Zementierverfahren; F. Rinne, Fortschr. d. Min. **1**, 1911, 211. Die damit verbundene Diffusion des Kohlenstoffs in Eisen erfolgt nach L. Runge (Zeitschr. f. anorg. Ch. **115**, 1921, 293—311) nach der Diffusionsgleichung (vergl. S. 34). Der Diffusionskoeffizient ist bei 930° etwa $2 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec. Eine neuere Mitteilung von G. Tammann und K. Schönert (ebendort **122**, 1922, 27—43) gibt an $3{,}37 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec. und für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $k = 0{,}455 \cdot 10^{-7} e^{0{,}02498\,(t-850)}$. Die Diffusionskoeffizienten sind an verschiedenen Eisenstücken verschieden gefunden. W. Fraenkel und H. Houben (Zeitschr. f. anorg. Ch. **116**, 1921, 1—15) bestimmten unter Benutzung der von Tammann entdeckten Erscheinung der Resistenzgrenzen bei metallischen Mischkristallen (vergl. S. 111) den Diffusionskoeffizienten der Wanderung des Goldes in Silber bei 870° zu 0,000037 cm²/Tag.

[2]) Zonar gebaute Metall-Legierungen werden durch Glühen homogen, indem bei den Temperaturen merklichen Platzwechsels die normale Atomverteilung im Raumgitter sich einzustellen trachtet (vergl. S. 105).

[3]) Vergl. z. B. A. Bergeat, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **28**, 1909, 421.

K. ENDELL[1]) zeigen, wandern Oxyde wie TiO_2, Fe_2O_3, MnO, CoO und NiO oberhalb 1300° in eine Schmelze von Mikroklin deutlich ein, wenn die Erhitzung etwa 10 Stunden dauert. Auch aus Marmor entstandenes CaO und Mikroklinschmelzen weisen im Temperaturgebiete von 1300 bis 1500° eine auf Diffusion beruhende Wechselwirkung auf, wobei Na_2O und SiO_2 rascher zu wandern scheinen als die anderen Bestandteile. Eine physikalische Behandlung dieser Art von Diffusionen, die für die Gesteinsmetamorphose sehr wichtig ist, steht noch aus.

Als dritte Transportmöglichkeit in natürlichen Systemen ist die Kapillarität zu nennen. Auch diesen Faktor hat man häufig zur Erklärung herangezogen, ohne die Größenordnung seiner Wirkung zu berücksichtigen. So hat man die vulkanische Tätigkeit nicht selten auf das kapillare Eindringen von Wasser durch poröse Gesteine bis zum Magma begründen wollen. JOHNSTON und ADAMS[2]) wiesen jedoch durch eine rechnerische Prüfung der Frage in Verbindung mit einigen entsprechenden Versuchen nach, daß für ein weitgehendes kapillares Eindringen des Wassers die Poren so fein sein müßten, daß der dadurch bewirkte Stofftransport verschwindend klein wird. Bereits in 1600 m Tiefe müßte der Kapillardruck (und der hydrostatische dazu genommen) vom Gesteinsdruck kompensiert werden; erhebliche Wassermengen atmosphärischen Ursprungs kommen unterhalb einer 500 m-Stufe eigentlich schon nicht mehr vor, nur noch ascendente Wässer.

Zusammenfassend können wir aussagen, daß für den Stofftransport auf größere Entfernungen bei der Gesteinsmetamorphose im wesentlichen nur die Konvektion (das Fließen) von Lösungen und Gasen (im Gegensatz zu der Diffusion im ruhenden Medium) in Betracht kommen kann.

3. Die Thermometamorphose von reinem Kalkstein und Dolomit

Die Kornvergrößerung vieler feinkristallisierter Körper durch starke Erhitzung ohne Schmelzung, welche man insbesondere bei den Metallen schon seit langem als Rekristallisation kennt, ist auch bei dem Kalkstein sehr ausgeprägt und wurde experimentell nachgeahmt. Schon bei den ersten Versuchen zur Schmelzung des kohlensauren Kalkes hat man diese als Marmorisierung des Kalksteins zu bezeichnende Ver-

[1]) K. ENDELL, N. Jahrb. f. Min. **1913**, II, 145.

[2]) J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Journ. of Geol. **22**, 1914, 1—15; Zentr.-Bl. f. Min. **1914**, 171. Vergl. auch die interessanten Ausführungen von J. BARRELL, Amer. Journ. of Sc. [5] **1**, 1921, 174—186. Das bekannte DAUBRÉEsche Experiment des kapillaren Eindringens flüssigen Wassers gegen die Richtung des Spannungsgefälles von Wasserdampf in Gesteinen setzt an der Grenze der Lösungs- und Dampfregion ein sehr starkes Druckgefälle voraus, wie es sich in den natürlichen Verhältnissen gerade nicht findet; vielmehr ist im Gegenteil der Druckgradient in den Gesteinen der Erdkruste nur sehr gering.

änderung beobachtet. F. RINNE und H. E. BOEKE[1]) studierten diesen Vorgang mit verbesserten Hilfsmitteln sowohl an gepulvertem Kalkspat als auch in feinkörnigem Solenhofener Kalkstein. Der Grund dieser Kornvergrößerung durch Temperaturerhöhung, die bei den verschiedenartigsten Körpern vorkommt (Metallen, Oxyden, Salzen, kolloiddispersen Stoffen usw.), beruht hauptsächlich auf einer Vermehrung der Schwingungsenergie der im Raumgitter angeordneten Teilchen durch die Temperatursteigerung. Auf diese Weise wird eine Einstellung benachbarter Gittereinzelkomplexe in größere einheitlich orientierte leichter ermöglicht. Bedingung dafür ist eine innige Berührung der Kristalle an Flächen, die zwar zunächst zufällig orientierten Netzebenen der Individuen entsprechen, an welchen aber im Laufe der „Rekristallisation" kleinere Kristallite neu sich bilden[2]), welche mittlere Lagen einnehmen und allmählich durch ihr Wachstum die Umkristallisation des Aggregates bewirken. Bedingung für das Zustandekommen der Rekristallisation ist also auch eine

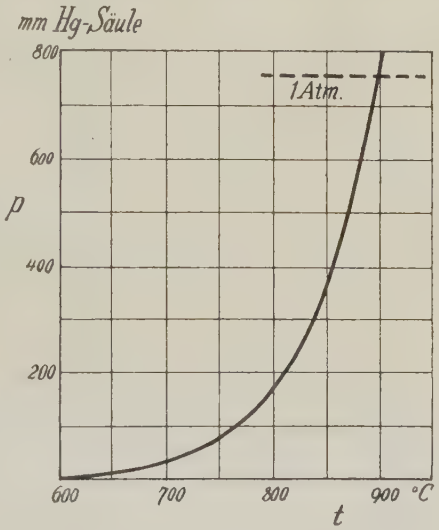


Fig. 272. Dissoziationskurve des Calciumkarbonats (nach JOHNSTON).

[1]) F. RINNE und H. E. BOEKE, TSCHERM. Min. Mitt. **27**, 1908, 395. In einer künstlichen Kalkspatbreccie trat neben einer Kornvergrößerung der kleineren Individuen auch ein Zerfall der großen auf, was somit zu einer Egalisierung der Korngröße der Präparate führte. O. MÜGGE (ref. N. Jahrb. f. Min. **1913**, II, 365) erklärte diesen Zerfall als eine Folge der Verzwillingung des Ausgangsmaterials. Die Egalisierung kann aber auch nach dem oben Gesagten selbst mit der Rekristallisation des beim Zertrümmern vorbearbeiteten Materials zusammenhängen. Das Auftreten von Zwillingslamellen in den rekristallisierenden Stoffen wird oft gefunden; offenbar sind auch die Zwillingsebenen als Symmetrieebenen zweier Individuen besonders bevorzugte Netzebenen, die zum Kristallisationsgleichgewichte führen. Vergl. zu der ganzen Frage der Rekristallisation die Erörterungen von G. TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Ch. **113**, 1920, 163—178. Wie gepreßte rekristallisierende Metallkristalle verhalten sich übrigens auch die Eiskörner der Gletscher; die Intensität ihrer Berührung im Gletscher ermöglicht ihre bekannte Kornvergrößerung durch Rekristallisation. Vergl. a. G. TAMMANN, Die Aggregatzust. 1922, S. 214f.; A. HEIM, Handb. d. Gletscherk., Stuttgart 1885, 230, dort wichtige Versuche.

Man hat vordem öfters angenommen, daß das Wachstum der größeren Kristalle auf Kosten der kleineren auf einen Destillationsprozeß zurückzuführen sei, der durch den höheren Dampfdruck der letzteren bedingt sei. Diese Anschauung ist durch TAMMANNs Versuche und Beobachtungen als widerlegt zu betrachten.

[2]) S. dazu CHAPPEL, Ferrum **13**, 1915, 6; E. RASSOW und L. VELDE, Zeitschr. f. Metallkunde **12**, 1920, 369.

durch mechanische Vorbearbeitung („Kaltreckung“ bei den Metallen) entstehende Aneinanderlagerung der Individuen.

Findet die Erhitzung des Calciumkarbonats unter ungenügendem Drucke statt, so dissoziiert die Verbindung zu CaO und CO_2. Das Gleichgewicht $CaCO_3 \rightleftarrows CO_2 + CaO$ ist Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen. Genaue Messungen des Dissoziationsdruckes für verschiedene Temperaturen von J. JOHNSTON[1]) (Fig. 272) sind auszugsweise in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Danach wird der

Dampfdruck des Calciumkarbonats in mm Hg-Säule
(nach JOHNSTON)

t° C.	p	t° C.	p	t° C.	p
587	1,0	727	44	852	381
631	4,0	748	70	871	537
671	13,5	788	138	891	684
703	25,5	830	255	894	716

Druck von einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 898° erreicht. Die Druckwerte fügen sich sehr genau der Gleichung

$$\log p = -9340 / T + 1{,}1 \cdot \log T - 0{,}0012\, T + 8{,}882,$$

worin p den Druck in mm Hg und T die absolute Temperatur darstellt. Zur Extrapolation für höhere Temperaturen und Drucke darf diese Formel jedoch nicht ohne weiteres benutzt werden, weil das thermische Verhalten sowohl des künstlichen wie des natürlichen Calciumkarbonates nach dem Befunde von H. E. BOEKE[2]) auf eine umkehrbare Umwandlung bei $970° \pm 5°$ schließen läßt. Die Dampfdruckmessungen und die dazu gehörige Gleichung erstrecken sich aber nur über den Existenzbereich der gewöhnlichen β-Modifikation.

Die Umwandlung β-$CaCO_3 \rightleftarrows \alpha$-$CaCO_3$ bei $970° \pm 5°$ läßt sich thermisch deutlich nachweisen; kristallographische und optische Unterschiede zeigten sich bei der allerdings schwierigen Untersuchung in einer

[1]) J. JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1910, 933—946. — Eine andere Formel für den Dissoziationsdruck nach H. RIESENFELD ist weniger genau. — J. A. HEDVALL (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. **98**, 1916, 47—56) suchte durch Erhitzungs- und Abkühlungskurven die Zersetzungs- bezw. Bildungstemperaturen der Karbonate $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $MgCO_3$ zu bestimmen. Dieses Verfahren ist zwar prinzipiell von großer Wichtigkeit, aber zu einer genauen Bestimmung der Zersetzungspunkte nicht geeignet.

Die Dissoziation des $CaCO_3$ wurde von KOHNER (Dissert. Berlin 1914; briefl. Mitt. des Herrn W. NERNST) mit Rücksicht auf das NERNSTsche Wärmetheorem untersucht; es wurden die Dampfdrucke von $CaCO_3$ auch bei sehr kleinen Werten bestimmt, ferner die Dissoziationswärme und die spezifische Wärme. Die A- und U-Werte ergeben sich zu

U =	32 840	32 893	33 020	33 315	33 643 cal
A =	32 840	32 860	32 754	32 524	32 243 „
für T =	0°	50°	100°	150°	200°

[2]) H. E. BOEKE, N. Jahrb. f. Min. **1912**, I, 91.

mit Kieselglasfenstern versehenen Druckbombe (s. S. 21) bei der hohen Temperatur bis jetzt nicht. Mit Rücksicht auf den trigonalen Habitus des aus dem Schmelzfluß kristallisierenden Calciumkarbonates wäre die trigonal rhomboedrische Symmetrieklasse (wie beim Dolomit) für das α-$CaCO_3$ nicht unwahrscheinlich. Weil Temperaturen oberhalb 970° bei der Kontaktmetamorphose des Kalksteins zweifellos in Frage kommen, gewinnt das α-$CaCO_3$ ein besonderes petrologisches Interesse.

Erhitzt man weiterhin das α-$CaCO_3$ unter Druck in CO_2, so schmilzt es unter einem Druck von mindestens 110 Atm. ohne Dissoziation bei 1290° und kristallisiert wiederum als α-$CaCO_3$ skelettförmig aus der Schmelze. Erhitzt man die Schmelze noch stärker, so dissoziiert diese teilweise und siedet unter Abscheidung von CaO; je nach Druck, Höhe und Zeitdauer der gesteigerten Temperatur erniedrigt das so entstandene Calciumoxyd den Erstarrungspunkt. Das in Fig. 273 dargestellte Diagramm für System CaO-$CaCO_3$ enthält ein Eutektikum bei ca. 1218° und 91 Gew.-% $CaCO_3$, 9% CaO. Anzeichen für irgendwelche intermediären Verbindungen zwischen $CaCO_3$ und CaO haben sich nicht ergeben. Im Naturvorkommen des thermometamorphen Kalksteins als Einschlüsse in Magmengesteinen hat man mitunter Calciumoxyd und -Hydroxyd angetroffen[1]); allein in den allermeisten Fällen wird das durch die Dissoziation entstandene Oxyd sekundär wieder in Karbonat übergeführt sein.

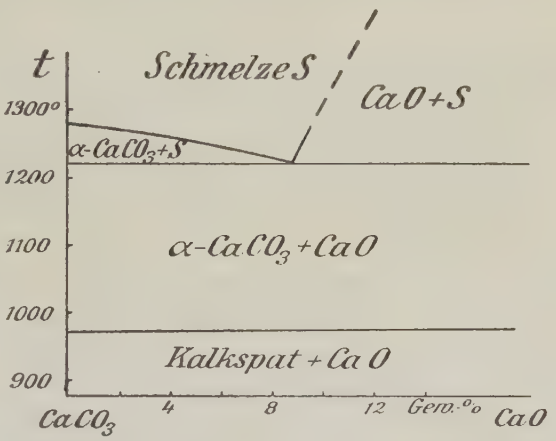


Fig. 273. Das System $CaCO_3$-CaO (nach Boeke).

Für die dem Calciumkarbonat nahestehenden Karbonate $BaCO_3$ und $SrCO_3$ gelten nach Boeke[2]) die folgenden Stabilitätsschemata:

Witherit (γ-$BaCO_3$) $\rightleftarrows$ β-$BaCO_3$ $\rightleftarrows$ α-$BaCO_3$ $\rightleftarrows$ Schmelze;
rhombisch-pseudo-hexagonal 811° hexagonal 982° regulär ca. 1740°

β-$SrCO_3$ (Strontianit) $\rightleftarrows$ α-$SrCO_3$ $\rightleftarrows$ Schmelze;
rhombisch-pseudo-hexagonal 925° hexagonal 1497°

[1]) Vergl. J. Königsberger, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **32**, 1911, 128; die Beobachtungen stammen besonders von A. Lacroix; auch von Scacchi wurde CaO am Vesuv beobachtet.

[2]) H. E. Boeke, Mitt. d. Naturforsch. Ges. Halle a. S. **3**, 1913, 13. Hier auch das Schmelzdiagramm des binären Systems $CaCO_3$-$BaCO_3$. Vergl. später J. Samoiloff, Zentr.-Bl. f. Min. **1915**, 161—163; H. E. Boeke, ebenda S. 272.

Baryum- und Strontiumkarbonat stimmen somit in ihren Umwandlungen mit dem Typus des Calciumkarbonates nicht überein. Die Schmelzpunkte gelten für 100 Atm. CO_2-Druck.

Die oben angegebene Temperatur von 1290° stellt als Schmelzpunkt des reinsten $CaCO_3$ (Isländer Doppelspat) eine Maximaltemperatur dar. Der natürliche Kalkstein hat im allgemeinen infolge der Verunreinigungen einen niedrigeren Schmelzpunkt. Trotzdem scheint die für eine Verflüssigung des Kalksteins notwendige Temperatur beim Kontakt mit dem Magma im allgemeinen nicht erreicht zu werden. In kontaktmetamorphen Kalken wurde noch niemals Pseudowollastonit gefunden, der oberhalb 1190° an Stelle des Wollastonits auftreten müßte; vergl. S. 193.

Beispiele für die primäre Krystallisation von Calciumkarbonat aus silikatischen Schmelzen sind weiter unten erwähnt (S. 525 f.).

Im Gegensatz zum Kalkspat sind unsere Kenntnisse über das thermische Verhalten des Dolomits, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, noch sehr mangelhaft. Messungen seines Dissoziationsdruckes wurden noch nicht ausgeführt[1]), was wohl darauf beruht, daß reines natürliches Material selten ist und die künstliche Darstellung erst vor kurzem nach großen Schwierigkeiten gelang (S. 449). Erhitzt man nach Boeke Dolomit unter etwa 150 atm. Druck, so dissoziiert das $MgCO_3$ in der Glühhitze zu MgO und CO_2, während $CaCO_3$ alsdann als solches geschmolzen und umkristallisiert werden kann. Die Mischung von $CaCO_3$ und MgO, die durch die Kontaktmetamorphose des Dolomits entsteht, ist als Predazzit[2]) bekannt.

Die Dissoziation von Magnesiumkarbonat ist mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die bisherigen Ergebnisse sind jedoch wenig befriedigend und widersprechend. Durch Aufnahme von Erhitzungskurven fand J. A. Hedvall[3]) die Dissoziationstemperatur zu 546° bei 760 mm Druck. Marc und Simek[4]) wiesen die Fehlerquellen der älteren Messungen nach und gelangten zu der Aufstellung einer kontinuierlichen Dissoziationskurve des rhomboedrischen Magnesiumkarbonates im Bereiche von 330° bis 520°. Der Dissoziationsdruck von einer Atmosphäre wird nach Marc und Simek bei 402° erreicht; bei 500° beträgt der Druck etwa 9,5 atm. Die Schwierigkeit der Gleichgewichtsfeststellung liegt darin, daß der Vorgang bei trockenem Material

[1]) Orientierende Versuche über den Anfang merklicher Dissoziation s. bei K. Grünberg, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 337.

[2]) Allerdings ist im natürlichen Predazzit der Periklas MgO meist nachträglich zu Brucit, $Mg(OH)_2$, hydratisiert, oder in Hydromagnesit, $3\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$, umgewandelt (s. O. Leneček, Tscherm. Min. Mitt. **12**, 1892, 429, 447. Vergl. auch die Beobachtungen von A. F. Rogers, Amer. Journ. of Sc. [4] **46**, 1918, 581—586.

[3]) J. A. Hedvall, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 51.

[4]) R. Marc und A. Simek, Zeitschr. f. anorg. Ch. **82**, 1913, 17.

außerordentlich langsam verläuft, daß andererseits Feuchtigkeit zwar stark beschleunigend wirkt[1]), aber energisch festgehalten wird, und daher die Dampfdruckwerte in schwer bestimmbarer Weise beeinflußt werden. Auch bei den Bestimmungen von MARC und SIMEK erreichen die Messungswerte keineswegs die Schärfe derjenigen im System CaO-CO_2.

4. Thermometamorphose der Gesteinsreihe zwischen Kalk und Dolomit einerseits, Tonschiefer und Sandstein andererseits

Unter den natürlichen Gesteinen findet man zwischen reinem Kalkstein bezw. Dolomit und kalkfreien Tongesteinen bezw. Sandstein alle möglichen Übergänge. Die Thermometamorphose solcher Mischgesteine äußert sich in mannigfachen chemischen Reaktionen, die zu Mineralneubildungen führen[2]).

Das eine Endglied der Reihe, der kalkfreie Tonschiefer, verliert bei der Thermometamorphose seinen Wassergehalt und geht in einen Hornfels über, der hauptsächlich durch die Mineralien Andalusit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$[3]) und Cordierit, $2\,MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$, gekennzeichnet ist. Der Plagioklasgehalt mancher solcher Hornfelse ist oft bezeichnend für einen zunehmenden Kalkgehalt des Gesteins[4]); der Andalusit weicht alsdann dem Anorthit. Der Magnesiagehalt des Cordierits rührt von der üblichen Glimmer- oder Chlorit-Führung des Tonschiefers her. Die Gleichgewichte, welche bei der Bildung des Cordierits herrschen, sind durch die Untersuchung des vollständigen Systemes MgO-Al_2O_3-SiO_2 vorläufig geklärt; dagegen ist die genauere Stabilitätsbeziehung zwischen Andalusit und dem sicher stabileren Sillimanit noch immer unbekannt (vergl. S. 183). Der Sillimanit selbst ist in den Einschlüssen von Tonen in Eruptivgesteinen sehr häufig zu beobachten, desgleichen sind Einschlüsse mit Cordierit (Buchit) oft anzutreffen.

Mit zunehmendem Kalkgehalt verschwindet auch der Cordierit, und man beobachtet Plagioklas-Hypersthengesteine, oder Plagioklas-Diopsid-Hornfelse, endlich etwa Skapolith-Diopsid-Hornfelse. Alle diese Gesteine sind meistens arm an Biotit, oder frei von diesem Mineral.

Das weitere Endglied der Reihe, der kalk- und tonfreie Sandstein, verhält sich naturgemäß der reinen Thermometamorphose gegenüber nahezu indifferent. Nur die Modifikationsänderungen des Siliciumdioxyds zeigen sich nicht selten in den Quarzit- und Sandsteinein-

[1]) Vergl. BIRNBAUM und MAHN, Ber. d. D. Chem. Ges. **12**, 1879, 1547.

[2]) Vergl. V. M. GOLDSCHMIDT, Die Kontaktmetam. im Kristiania-Gebiet, 1911, 140ff.; eine Einteilung der Kontaktgesteine s. bei J. KÖNIGSBERGER, Compt. rend. XI. Congr. Internat. Géol. Stockh. 1912, 639.

[3]) Al kann durch Fe und Mn vertreten sein (Manganandalusit, Viridin, vergl. G. KLEMM, Notizbl. d. Ver. f. Erdk. Darmst. 1914).

[4]) Vergl. H. A. BROUWER, Zentr.-Bl. f. Min. **1918**, 297—306.

schlüssen mancher Basalte im Auftreten von Tridymit[1]) und Christobalit[2]).

Demgegenüber sind die Karbonate $CaCO_3$ und $MgCO_3$ im thermometamorphen Gestein ganz besonders zur Bildung neuer Mineralien unter dem Einfluß magmatischer Erhitzung geneigt. Das Kohlendioxyd wird leicht ausgetrieben, und die zurückbleibenden Oxyde besitzen stark basische Eigenschaften. So ist besonders die Bildung des Monticellits, $Ca_2SiO_4 \cdot Mg_2SiO_4$ (s. S. 244ff.), typisch in eingeschmolzenen Karbonatschollen in Eruptivgesteinen, doch ist das reine Calciumorthosilikat in der Natur kaum zu beobachten[3]) (vgl. S. 195). Daß bei der Thermometamorphose der Dolomitgesteine die Magnesia bei weitem leichter reagiert als der Kalk und in die Silikate übergeführt wird, zeigten vor allem Hatch und Rastall[4]). Die Umsetzungsreaktionen finden oft schon im festen Zustande statt (Goldschmidt). Man kennt bereits eine ganze Reihe von Beispielen für derartige zwischen den anisotrop-festen Phasen verlaufende Vorgänge[5]).

Eigenartige Verhältnisse herrschen bei der von G. Linck[6]) untersuchten Eozoon-Struktur und den Ophicalciten, deren Bildung offenbar durch thermometamorphe Umsetzung dolomitischen Gesteins mit SiO_2-Lösungen bedingt ist, zuerst unter Bildung von Forsterit, der seinerseits bei Temperaturen von weniger als 520° in Serpentin überging unter Abspaltung von $MgCO_3$, das mit $CaCO_3$ sich wieder zu Dolomit verband.

Experimentelle Untersuchungen über die Thermometamorphose von siliciumdioxyd- oder silikathaltigem Kalkstein und Dolomit sind noch spärlich. Besonders ist die Arbeit von J. W. Cobb[7]) über das Verhalten von Mischungen aus gefälltem $CaCO_3$ und gepulvertem Quarz bei hoher Temperatur und Atmosphärendruck zu erwähnen. Bei 800° beginnt die Einwirkung, unabhängig von dem Verhältnis der Komponenten, und nach mehrstündigem Erhitzen bei dieser Temperatur läßt sich kein Kohlendioxyd mehr nach-

[1]) F. Zirkel, Lehrb. d. Petrogr. **1**, 1893, 199; vergl. z. B. H. A. Brouwer, Zentr.-Bl. f. Min. **1918**, 41—46.

[2]) S. z. B. P. Ramdohr, Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanst. **40**, 1919, I, 284—355; Zentr.-Bl. f. Min. **1920**, 33—36.

[3]) S. dazu besonders P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 241—326. Über Monticellit in Eruptivgestein (Alnöit) s. S. 245 und 275.

[4]) F. H. Hatch und R. H. Rastall, Quart. Journ. Geol. Soc. **66**, 1910, 507—522.

[5]) Ein Demonstrationsbeispiel für die Reaktion zwischen festen Stoffen ist (nach F. E. Wright und R. B. Sosman, Transact. Amer. Ceram. Soc. **15**, 1913, 488) die Mischung von Guajakol (Schmelzpunkt 28°) und Salol (Schmelzpunkt 42°); bei Zimmertemperatur tritt sogleich Verflüssigung ein, weil die eutektische Temperatur beträchtlich unterhalb der Zimmertemperatur liegt.

Schon im festen Zustande reagieren die Oxyde mit SiO_2 bei Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes (Versuche von J. A. Hedvall, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 58—63; vergl. a. P. Niggli, ebendort S. 253).

[6]) G. Linck, Chem. d. Erde, **1**, 1915, 1—8.

[7]) J. W. Cobb, Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 1910, 69, 250, 335, 399, 608, 799.

weisen. Überwiegt der Kalkgehalt in dem Gemisch, so bildet sich Ca_2SiO_4, überwiegt dagegen das SiO_2, so ist das entstandene Silikat $CaSiO_3$. Auch auf Mischungen von $CaCO_3 + Al_2O_3$ (bei denen Aluminatbildung eintrat) und auf Na_2CO_3-haltige Gemenge hat Cobb seine Studien ausgedehnt.

Als eine Verbindung zwischen $CaCO_3$ und Ca_2SiO_4 verdient besonders das von F. E. Wright[1]) zuerst beschriebene trikline oder monokline Kontaktmineral Spurrit, $CaCO_3 \cdot 2Ca_2SiO_4$, Aufmerksamkeit. Versuche von E. S. Shepherd, den Spurrit aus Mischungen von $CaCO_3$ und Ca_2SiO_4 in 10%iger NaCl-Lösung bei 350—400° hydrothermal darzustellen, ergaben ein gut kristallisiertes Produkt mit den Brechungsindizes α und γ des Spurrits, jedoch mit rhombischer Symmetrie. Diese synthetische Verbindung ist daher mit dem natürlichen Mineral nicht ohne weiteres identisch. W. Eitel[2]) ist es gelungen, durch Untersuchung der Schmelzgleichgewichte im System $CaCO_3$-Ca_2SiO_4 weiterhin die Bildungsverhältnisse des Spurrites aufzuklären; auch aus den Schmelzen bei 120 atm. CO_2-Druck kristallisiert bei entsprechenden Konzentrationen der Spurrit als rhombische Kristallart aus, er schmilzt inkongruent unter Abscheidung von α-Ca_2SiO_4 bei 1380° und dürfte die allein stabile Form des Doppelsalzes $CaCO_3 \cdot 2Ca_2SiO_4$ darstellen, da natürlicher Spurrit sich bei Wärmeexposition unter Druck immer in die rhombische synthetische Form umwandelt, während die letztere keinen Übergang in die trikline oder monokline, dem natürlichen Mineral entsprechende Modifikation zeigt.

Über den Dampfdruck im System $CaCO_3$-SiO_2, der offenbar für das Gleichgewicht $CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2$ und damit für die Bildung des Wollastonits in thermometamorphen kalkhaltigen Sedimentgesteinen maßgebend ist, liegen Erörterungen von V. M. Goldschmidt und P. Niggli[3]) vor; nach ersterem könnte man bei gewöhnlichem Druck die untere und obere Grenze der Wollastonitbildung in Marmor auf ca. 500° und 850° berechnen.

Goldschmidt stützt sich dabei auf die Näherungsformel von W. Nernst[4]) für den Dampfdruck unter Benutzung einer empirischen Formel für die molekulare Dissoziationswärme[5]):

$$\log p = -Q/4{,}571\,T + 1{,}75 \log T - \varepsilon T/4{,}571 + C,$$

worin ε eine sehr kleine spezifische Konstante, daher zu vernachlässigen ist; C ist die chemische Konstante, vergl. S. 84, = 3,2). Trägt man die p-T-Werte in Abhängigkeit von der geothermen und geobaren Tiefenstufe (s. S. 71 [6])), in ein rechtwinkliges Koordi-

[1]) F. E. Wright, Amer. Journ. of Sc. [4] **26**, 1908, 547.

[2]) W. Eitel, N. Jahrb. f. Min. **1922**, II, im Druck.

[3]) V. M. Goldschmidt, Videnskr. Selsk. Skrift. Math.-natw. Kl. 1912, Nr. 22; Tscherm. Min. Mitt. **31**, 1912, 695; P. Niggli, ebendort, **31**, 1912, 477; **32**, 1913, 266; s. a. das Ref. von R. Nacken, N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 343f.

[4]) W. Nernst, Theoret. Chem. 7. Aufl. 1913, 741; Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1906, Nr. 1.

[5]) Nach D. Tschernobajeff und S. Wologdine, Compt. rend. **154**, 1912, 206, ist diese Q = 25300 cal.

[6]) Vergl. A. Johnsen, Die Naturwiss. **7**, 1919, 691f.

natensystem ein, so erhält man nach F. BECKE die Fig. 274. Sie zeigt uns die Grenze zwischen den Paragenesen Calcit + Quarz und Wollastonit + CO_2 für verschiedene Temperatur- und Druckbedingungen, also in verschiedenen Tiefenzonen der Erdrinde an. Wäre die analoge Kurve für die Koexistenz von Tremolit + CO_2 bekannt, so ließe sich die vermutlich bei niedrigeren Temperaturen eintretende Bildung von Tremolitgestein im Kontakt von Granit an Kalkstein deuten.

Durch die Untersuchungen von P. NIGGLI[1]) ist die Bildung des Wollastonites und des Calciumorthosilikates im System CaO-SiO_2-CO_2 wesentlich geklärt worden[2]). Auch die Bildung des Perowskits im entsprechenden System CaO-TiO_2-CO_2 hat P. NIGGLI eingehend bei Atmosphärendruck untersucht und die besondere Beständigkeit dieses Gleichgewichtes betont (vergl. S. 358f.).

In einer groß angelegten Arbeit[3]) hat V. M. GOLDSCHMIDT die Kontaktmetamorphose von Gesteinen der Tonschiefer-Kalkreihe im

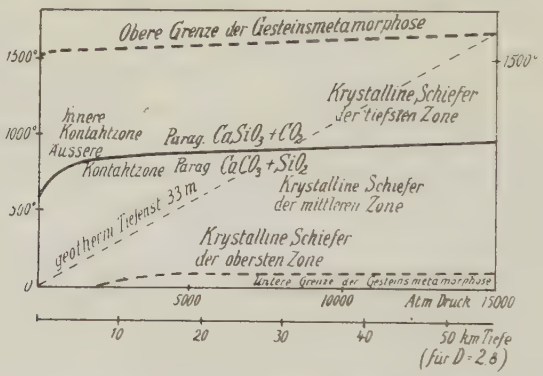


Fig. 274. Gleichgewichtskurve für das System $CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2$ (nach GOLDSCHMIDT).

Kristianiagebiete behandelt und für den Mineralbestand der dabei entstandenen Hornfelse eine genetische Systematik gegeben. Die Reaktionen, welche dieser Systematik zugrunde gelegt sind, haben eine experimentelle Prüfung noch nicht erfahren können. Für eine fruchtbringende Diskussion der Beobachtungsergebnisse wird noch ein reiches Maß physikalisch-chemischer Experimentalarbeit notwendig sein.

[1]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 241—326.

[2]) Über höchst eigenartige schriftgranitähnliche Verwachsungen von Quarz und Calcit in kontaktmetamorphen Kalken von Madagaskar berichtete A. LACROIX, Compt. rend. **163**, 1916, 726—731.

[3]) V. M. GOLDSCHMIDT, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Vidensk. Selsk. Skrift. Math.-natw. Kl. 1911, Nr. 1; im Trondhjemgebiete, ebenda 1915, Nr. 10. Nach H. A. BROUWER (Zentr.-Bl. f. Min. **1920**, 37—45) ist die Paragenese von Anorthit und Wollastonit typisch für die Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen, die bei verhältnismäßig geringen Drucken umgebildet wurden. Bei höheren Drucken während der Kontaktmetamorphose, z. B. im Kristianiagebiete, beobachtete V. M. GOLDSCHMIDT die Paragenese Quarz-Grossular.

Thermometamorphose und Reduktion von Sulfiden

Die in den Tonen eingelagerten Pyritkonkretionen erfahren durch die Kontaktwirkung eruptiver Gesteine (wie beiläufig schon S. 377 f. erwähnt) eine thermische Dissoziation zu Schwefeldampf und Magnetkies. Bei ungefähr 565° sind Pyrit und Magnetkies mit dem Teildruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff, der hier etwa 5 mm beträgt, im Gleichgewicht. Die so entstandenen Magnetkieskonkretionen erfahren nun manchmal eine nachträgliche Abröstung (durch Wasserdampf) zu Magnetit in der eigenartigen „schlackigen" Form, die für viele oxydische Magnetiteinschlüsse in Basalten z. B. typisch ist. Unter geeigneten Verhältnissen, nämlich bei einem Durchbruch des Eruptivgesteins durch kohlenstoffreiche Horizonte, etwa Braunkohlenlager, kann dieser Magnetit nun weiter durch Kohlenoxyd zu metallischem Eisen reduziert werden. So erklärt sich z. B. das eigenartige Vorkommen von gediegenem Eisen in dem Basalte des Bühls bei Cassel durch eine solche Reduktion des aus Magnetkies entstandenen Magneteisenerzes unter Mitwirkung einer CO-reichen Gasphase, ähnlich den Hochofenprozessen[1]). Bemerkenswert ist dabei noch das Auftreten eines nur geringen Kohlenstoffgehaltes in den perlitischen Partien des Eisens. Das bekannte Eisenvorkommnis von Ovifak auf Disko (Grönland[2])) scheint demgegenüber durch seinen hohen Cementit- (Fe_3C-) Gehalt anderen Ursprungs zu sein, vielleicht ist es entstanden durch Zersetzung von pneumatolytischen Karbonylverbindungen des Eisens und Nickels (nach Cl. Winkler). Die Vorkommnisse vom Bühl sind demgegenüber zweifellos einfach thermometamorphen Ursprungs, da sie mit den verschiedenartigsten thermometamorphen Sandstein- und Toneinschlüssen im Basaltmagma verbunden sind. Das von B. Inostranzeff[3]) gefundene gediegene „Roheisen" mit 2,78% C dürfte ähnlich wie das Bühleisen zu deuten sein; es findet sich in einem Quarzporphyr der Rusky-Insel bei Wladiwostok.

5. Kontaktmetamorphose mit Stofftransport

Bei der Kontaktmetamorphose kann sowohl Material des Nebengesteins von dem Magma aufgenommen werden und dabei ganz oder teilweise „assimiliert", d. h. aufgelöst werden, wie auch oft eine Zufuhr von magmatischen Bestandteilen zum Nebengestein stattfindet. Weil das Eindringen des Magmas die Ursache der kontaktmetamorphen Vorgänge ist, wird die Veränderung des Magmas durch den Kontakt als endogene Kontaktmetamorphose bezeichnet, während die Bezeichnung exogene Kontaktmetamorphose für die Veränderung des Nebengesteins gilt[4]).

Beispiele für die endogene Kontaktmetamorphose sind wohl die Vorkommnisse von „primär" aus dem Magma ausgeschiedenem Kalkspat[5]),

[1]) W. Irmer, L. Velde und W. Eitel, Abhdl. d. Senckenb. Naturf. Gesellsch. Frankfurt a. M. **37**, 1920, 91—175. Vergl. F. F. Hornstein, Verhdl. d. Naturf.-Vers. Meran **1905**, II, 1, 176f.; Zentr.-Bl. f. Min. **1907**, 276—279.

[2]) Vergl. C. Benedicks, Compt. rend. XI. Congr. Internat. Géol. Stockh. 1912, 885—889.

[3]) B. Inostranzeff, Trav. d. la Soc. d. Natur. de St. Petersb. **35**, 1905, 21—57; Ref. von B. Doss, N. Jahrb. f. Min. **1909**, II, 184.

[4]) Siehe dazu wie besonders über die Aufschmelzungsvorgänge die ausführliche Spezialarbeit von O. H. Erdmannsdörfer, Fortschr. d. Min. **5**, 1916, 172—209.

[5]) A. G. Högbom, Geol. Fören. Förhdl. Stockh. **17**, 1895, 100, 214; E. Rimann, Zentr.-Bl. f. Min. **1907**, 203; **1909**, 767; O. Stutzer, ebendort **1910**, 433; J. Uhlig,

der manchmal als Einschluß in den silikatischen Bestandteilen des Gesteins (Nephelin, Biotit usw.) vorkommt und somit älter als diese ist. Die Bildungsgesetze für Gesteine dieser Art sind noch nicht im einzelnen synthetisch erforscht. Eine wesentliche Klärung der Grundprinzipien brachte indessen eine Untersuchung von P. NIGGLI[1]), in der die Gleichgewichte zwischen SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali- und Alkali-Aluminatschmelzen Gegenstand eingehender Versuche waren. Die dort z. B. für das System K_2O-CaO-SiO_2-CO_2 gegebenen schematischen Zustandsdiagramme sind besonders zur Deutung der bei der Assimilation karbonatischer Sedimente in Silikatmagmen stattfindenden Reaktionen dienlich. R. A. DALY[2]) hat u. a. eine Theorie der Eruptivgesteinsbildungen entwickelt, in welcher gerade diesen Einschmelzungsvorgängen eine grundlegende Bedeutung zukommt. Diese Anschauung erfährt durch die Beobachtungen von W. G. FOYE[3]) über das Eindringen alkalihaltiger Lösungen in Amphibolite usw., sowie die innige Verknüpfung von Alkali-(Nephelin)-Syeniten mit Granitpegmatiten eine wichtige Bestätigung. E. SCHUSTER[4]) beobachtete zahlreiche calcitreiche Auswürflinge des Laacher Seegebietes vom Typus alkalisyenitischer Tiefengesteine, in denen zweifellos der Calcit mit Alkalisilikaten gleichzeitige magmatische Ausscheidung erfuhr und Karbonatnosean, Cancrinit und seltener Karbonatapatit gebildet wurde. Man kann viele von ihnen ihrem pegmatitischen oder syenitischen Habitus nach als Calcitpegmatite und Calcitsyenite bezeichnen; auch melilithführende Gesteine bemerkt man in ihrem Verband.

Eine andere Art von endogener Kontaktmetamorphose ist die Anreicherung von Erzen, die pneumatolytische Veränderung der Gesteinsgemengteile und der Struktur am Rande von magmatischen Massiven. Hier ist die Natur des Nebengesteins nur untergeordnet von Bedeutung, weil der Stofftransport aus dem Inneren des Magmas zur Grenzfläche hin vor sich geht. Die Veränderung von Eruptivgesteinen unter dem Einfluß magmatischer Gase tritt uns bei den tätigen Vulkanen unmittelbar vor Augen[5]). Auch liegen bereits Anfänge der experimentellen Bearbeitung solcher Vorgänge vor[6]).

Verhdl. d. nat.-hist. Ver. d. Preuß. Rheinl. u. Westf. **67**, 1910, 389; R. WORKMAN, Geol. Mag. 8, 1911, 193; F. D. ADAMS und A. E. BARLOW, Congr. Internat. Géol. Toronto 1913; A. LACROIX, Compt. rend. **163**, 1916, 726—731. — Über das Vorkommen von Magnesit in einem magmatischen Gestein s. H. ARLT und H. STEINMETZ, Zeitschr. f. Krist. **54**, 1915, 590—606.

[1]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **98**, 1916, 241—326.

[2]) R. A. DALY, Igneous Rocks and their Origin, N. Y. 1914.

[3]) W. G. FOYE, Amer. Journ. of Sc. [4], **40**, 1915, 413—436.

[4]) E. SCHUSTER, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **43**, 1920, 299—318.

[5]) S. z. B. A. LACROIX, Nouv. Arch. Mus. [4], **9**, 1907, 75, 94, 95.

[6]) Von neueren Untersuchungen wären hier diejenigen von E. SPÄTE (Sprechsaal **43**, 1910, 695) mit Rücksicht auf die Kaolinbildung, von H. ST. LUKENS (Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1913, 1464) über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Mineralien

Der Stofftransport bei der exogenen Kontaktmetamorphose beruht im wesentlichen auf dem Strömen fluider Lösungen, die aus dem Magma stammen. So bei der Bildung von Axinit und der charakteristischen Albitschnüre, von Aegirin und Riebeckit, wenn die Tonerde zur Bildung der Alkalialumosilikate nicht ausreicht. Dabei ist mitunter höchst charakteristisch, daß speziell der Axinit als Bindemittel zwischen anderen Kontaktmineralien (Diopsid, Granat, Epidot) eingeschaltet liegt[1]). So beobachtete V. M. GOLDSCHMIDT, wie in Sandsteinen mit Calcitlinsen sich Natron angereichert findet, während der in Lösung gegangene Kalk als Prehnit, Klinozoisit, Diopsid und Skapolith anderweitig sich auf Spaltenräumen abschied[2]). Ausgedehnte Albitisierung und Skapolithisierung durch metasomatisch-kontaktpneumatolytische Zufuhr von Natronlösungen in Gesteinen mit erstaunlich guter Erhaltung auch der feinsten Strukturen fand N. SUNDIUS[3]) in den Gesteinen des südlichen Kirunagebietes.

Die intratellurische Metamorphose von Sedimenten durch magmatische Schmelzen, welche zur Bildung der merkwürdigen Sanidinitgesteine des Gebietes vom Laacher See geführt hat, bezeichnet R. BRAUNS[4]) als Pyrometamorphose; in solchen Gebilden beobachtete A. BERGEAT[5]) die Umwandlung von Andalusit in Sillimanit. Die Natronzufuhr ist hier sehr ausgeprägt, während Eisen und Magnesium abgeführt wird[6]). Die Beobachtungen von R. BRAUNS über aufgewachsene Karlsbader Zwillinge von Sanidin[7]) in Drusen beweisen, wie stark die Pyrometamorphose mit pneumatolytischen Vorgängen verknüpft ist. Die Beobachtungen über die Skapolithbildungen insbesondere bezeugen, wie dabei ebenfalls zirkulierende Alkalisalzlösungen mitwirkten[8]).

Je nach der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der durchströmenden Stoffe wird man von „Gasen" oder „Flüssigkeiten"

und von H. LOTZ (Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde **4**, 1910, 70) über die Einwirkung von SO_2 auf Mineralien zu erwähnen; vgl. a. J. SCHROEDER, Journ. Ind. a. Eng. Chem. **8**, 1916, 779f.

[1]) Vgl. H. A. BROUWER, Zentr.-Bl. f. Min. **1918**, 304.

[2]) V. M. GOLDSCHMIDT, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **39**, 1914, 193—224. Vgl. über Feldspathornfelse im Granitkontakthof H. A. BROUWER, Zentr.-Bl. f. Min. **1916**, 417; **1917**, 484f.; Geol. Rundschau **5**, 1915, 551; H. THEOBALD, Chem. d. Erde **1**, 1915, 294 bis 334; O. H. ERDMANNSDÖRFER, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **37**, 1914, 739.

[3]) N. SUNDIUS, Geol. d. Kirunageb. Nr. 4, Uppsala 1915; s. a. P. P. SUSTSCHINSKY, Trav. de la Soc. Imp. d. natur. de St. Petersb. **36**, 1912, 400 S. Über die bei der Bildung von Adinolen charakteristische Natronzufuhr s. L. MILCH, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **69**, 1917, 426—447.

[4]) R. BRAUNS, Die krist. Schiefer d. Laacher Seegebietes u. ihre Umwandlg. zu Sanidinit, Stuttgart 1911. Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete, Stuttgart 1922.

[5]) A. BERGEAT, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **30**, 1910, 575—627.

[6]) R. BRAUNS, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **34**, 1912, 85—175, besonders S. 165ff.

[7]) R. BRAUNS, N. Jahrb. f. Min. **1917**, 45—49.

[8]) Ebendort S. 9—44.

reden, sich dabei aber stets vergegenwärtigen, daß ein Unterschied zwischen beiden Formen nur graduell ist und oberhalb der kritischen Temperatur völlig verschwindet. Besonders der reaktionsfähige Kalkstein und Dolomit eignet sich zu Umsetzungen mit diesen Lösungen, welche das Gestein durchtränken. Diese karbonatischen Gesteine wirken dabei gewissermaßen wie Absorptionsfilter der durchströmenden fluiden Phase gegenüber (V. M. GOLDSCHMIDT). In erster Linie ist es die Kieselsäure, welche durch die fluiden magmatischen Lösungen zugeführt wird; aber auch Al, Mg, Fe, und Mn finden auf diesem Wege in die Kalksteine Eingang. Der Wassergehalt der Lösungen zeigt sich an der Neubildung von Mineralien wie Vesuvian, Epidot, Prehnit usw. Hierher gehören vor allem die wichtigen Skarngesteine. Die Eisensilikaterze der Lievrit-Ilvait-Thuringitgruppe verdanken zu einem großen Teile gleichfalls kontaktpneumatolytischen im Verein mit hydrothermalen Wirkungen ihre Entstehung, wobei oft auch Zeolithe, Natrolithschiefer u. dgl. sich bildeten[1]). Daß auch Talkschiefer metasomatisch aus Dolomitgesteinen in Kontaktgebieten hervorgehen können, und zwar durch aufdringende postvulkanische Magnesiumsilikatlösungen, wird durch das von K. WALTHER[2]) untersuchte Vorkommen solcher Bildungen in Uruguay sehr wahrscheinlich gemacht.

Ist das neuentstehende Mineral schwer löslich, so verbleibt es im allgemeinen an Ort und Stelle. Reaktionen der metasomatischen Art sind dann auf das schon S. 402f. besprochene Schema der Gleichgewichte von zwei schwerlöslichen Bodenkörpern mit der Lösung reziproker Salzpaare zurückzuführen. Nur wenn die Lösung ständig erneuert wird, kann der eine Bodenkörper schließlich vollständig verschwinden, wie es z. B. in vielen kontaktmetamorphen oder metasomatischen Erzlagerstätten der Fall ist. Systematische Gleichgewichtsuntersuchungen von diesem Standpunkte aus werden notwendig sein, um so für die Entstehung der Erzlagerstätten eine quantitative Basis zu schaffen (s. S. 393f.). Andererseits liegen gerade hier in der Natur bei fortwährender Strömung wechselnder Lösungen Verhältnisse vor, die eine Anwendung der Gleichgewichtsprinzipien wiederum recht erschweren.

6. Die kristallinen Schiefer[3])

Nach dem allgemeinen geologischen Befunde streben die kristallinen Schiefer einem Endzustande des wahren Gleichgewichtes zu, welchen die verschiedenartigsten Gesteine, seien sie ursprünglich eruptiver oder sedimentärer Herkunft, mehr oder minder auch erreichen. Als Faktoren dieser neuen Gleichgewichte gelten: Temperatur, gleichförmiger Druck,

[1]) S. dazu die Studien von F. KRETSCHMER, N. Jahrb. f. Min. **1918**, 19—42.

[2]) K. WALTHER, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. **66**, 1914, 408—427.

[3]) S. eine zusammenfassende Darstellung über die Entstehung der kristallinen Schiefer bei L. MILCH, Geol. Rundschau **1**, 1910, 36ff., besonders auch in W. SALOMONS Grundzügen der Geologie, 1922, S. 296—326.

ungleichförmiger Druck (Streß) und endlich die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Die Assoziationen der in ihnen auftretenden Mineralien und ihre „chemische Variationsbreite", d. h. das Konzentrationsbereich, innerhalb dessen dieselben vorkommen, wird von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten aus betrachtet nur im Gleichgewichtsfalle bestimmt sein; eine Anzahl von theoretisch denkbaren Kombinationen scheidet dabei von vorneherein wegen ihrer Unbeständigkeit aus[1]).

Stofftransport kommt bei der Bildung der kristallinen Schiefer nur insoweit in Betracht, als überhaupt in der Lithosphäre eine Zirkulation von Lösungen stattfinden kann. Dieser Faktor ist jedenfalls — im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Kontaktmetamorphose — nur von untergeordneter Bedeutung, so daß die kristallinen Schiefer in ihrem chemischen Bestande nahezu dem Ausgangsmaterial entsprechen. Dies ist besonders deutlich in den Fällen der „paramorphen" Bildungen kristalliner Schiefer zu erkennen, welche aus basischen Eruptivgesteinen hervorgehen können, z. B. bei den Amphiboliten, die aus eruptiven Noriten, Websteriten, Diallagiten usw. der Pyrenäen und Madagaskars entstanden[2]).

Durch den Vorgang der Metamorphose selbst können im wesentlichen nur die flüchtigen Bestandteile, insbesondere Wasser und Kohlendioxyd, aus dem Gestein ausgetrieben werden. Dabei muß man den Einfluß der Löslichkeitsänderung der Mineralstoffe mit Änderungen der Druckbedingungen nach MOESVELD[3]) weit größer annehmen, als dies bisher geschehen ist. Ein erstarrendes Magma, das anderen Druckzuständen unterworfen wird von Zeit zu Zeit, kann erhebliche Gleichgewichtsverschiebungen erfahren, wenn die in ihm vorhandenen Silikate dicht bei ihrem Schmelzpunkte liegen.

Allgemein wird diejenige Metamorphose, welche zur Bildung kristalliner Schiefer führt, als Regionalmetamorphose bezeichnet, wenn man die Ausdehnung des Vorganges über große Gebiete der Lithosphäre betonen will. Soll man dagegen den wichtigen Einfluß des Drucks[4]) hervorheben, so spricht man bei Verknüpfung der Metamorphose mit den gebirgsbildenden Prozessen von Dislokationsmetamorphose. Die orogenetischen Verschiebungen sind in den Kettengebirgen nach Zonen angeordnet, so daß auch das Wort Zonalmetamorphose[5]) alsdann berechtigt ist. Dieser einen Art der Druckmeta-

[1]) P. NIGGLI, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leizig, **67**, 1915, 223—269.

[2]) A. LACROIX, Compt. rend. **164**, 1917, 969—974. Ähnliches beobachtete F. BECKE im niederösterreichischen Waldviertel; s. F. BECKE, A. HIMMELBAUER, F. REINHOLD und R. GÖRGEY, TSCHERM. Min. Mitt. **32**, 1913, 185—246.

[3]) A. L. TH. MOESVELD, Versl. d. Kon. Akad. von Wetensch. Amsterd. **26**, 1918, 134.

[4]) Vergl. dazu die Ausführungen im Anhang (zu S. 511), speziell über die Einteilung in Belastungs- und Dislokationsmetamorphismus (Anm. bei der Korrektur).

[5]) Vgl. A. HEIM, Geol. d. Schweiz, II, 1919, 74.

morphose steht die Belastungsmetamorphose gegenüber, welche ohne Beteiligung orogenetischer Bewegungen, allein unter der Druckwirkung der auflagernden Gesteinskomplexe verläuft. Sehr zweckmäßig erscheint für eine solche, stets auch mit einer thermischen Metamorphose verbundene Umbildung die von K. ANDRÉE[1]) gewählte Bezeichnung „Versenkungsmetamorphose".

Die Regionalmetamorphose wird nach neueren Betrachtungen von J. BARRELL[2]) immer noch die größere Analogie mit den kontaktmetamorphen Prozessen zeigen; denn zu einem erheblichen Teile sind die metamorphen Umwandlungen auf weite Gebiete hin Folgen von batholithischen Einflüssen, ausgehend von tief unter den uns vorliegenden Gesteinskomplexen verborgenen mächtigen Eruptivstöcken und -batholithen. An den oberen Batholithenteilen sammeln sich die spezifisch leichten, gasreichen granitischen Differentiate an, welche auf diese Weise die zahllosen Apophysen pegmatitisch-aplitischen Charakters verursachen, die regionalmetamorphe Gesteinskomplexe zu durchschwärmen pflegen. Die typische Bildung hydratisierter Silikatmineralien in den regionalmetamorphen Gesteinen erklärt sich durch Aufnahme des Wassers aus den magmatischen Quellen, wobei eine oft recht erhebliche Kontraktion eintritt, die im Sinne des Prinzips von LE CHATELIER (vgl. S. 6) bei dem in der Tiefe herrschenden allseitigen Druck begünstigt wird. So entstehen die Amphibolite aus basischen Eruptivgesteinen, Chlorit- und Serpentingesteinen usw.

Auf das engste mit diesem Charakter der Regionalmetamorphose durch batholithische Intrusionen von Magmengesteinen hängen auch die Erscheinungen der Injektionsgneis-Bildung zusammen. Diese leiten zu den eigentlichen Kontaktbildungen direkt über, wenn etwa das leicht flüssige magmatische Material in schiefrige Sedimente (Tonschiefer und dgl.) eindringt und unter Aufblätterung eine typische Injektionsbänderung hervorruft[3]). Solche Injektionsbildungen sind nach BARRELL in ihrer eigenartigen „lit-par-lit"-Struktur je nach dem eingedrungenen Eruptivmaterial kennzeichnend für verschiedene Stadien der Differentiation des Batholithen, es beginnt dieselbe mit dioritisch-amphibolitischen Typen, und ihre vorgeschrittenen (dekadenten) Phasen entsprechen den granitisch-pegmatitischen Spielarten.

[1]) K. ANDRÉE, Geolog. Tabellen, Berlin 1921, II, S. 117.

[2]) J. BARRELL, Amer. Journ. of Sc. [5] **1**, 1921, 1—19, 174—186, 255—267.

[3]) Vgl. F. REINHOLD, TSCHERM. Min. Mitt. **29**, 1910, H. 1 u. 2; U. GRUBENMANN, Congr. Internat. Géol. Stockholm 1912, 625. E. GUTZWILLER, Dissert. Zürich 1912; s. dagegen F. BECKE, Fortschr. d. Min. **5**, 1916, 242ff. Vor allem die wichtige Arbeit von V. M. GOLDSCHMIDT, Über die Injekt.-Gneise d. Stavanger-Geb., Vidensk. Selsk. Skrifter, Mat.-natv. Kl. 1920, No. 10. Endlich J. J. SEDERHOLM, TSCHERM. Min. Mitt. **12**, 1891, 97ff.; Geolog. Rundschau **2**, 1911, 145ff.

Bei der Regionalmetamorphose ist wohl zu beachten, daß bei ihr zeitweilig erhebliche Pressungen auftreten und die Schieferstruktur der Komplexe im Sinne des später Vorgetragenen bedingen.

Der einseitige Druck und seine metamorphen Wirkungen

Für die petrogenetische Betrachtung der kristallinen Schiefer ist der Fall von grundlegender Bedeutung, daß eine anisotrope Phase einem höheren Druck unterworfen wird in einer Richtung als in anderen und z. B. die mit dem Kristall koexistierende Schmelze oder Lösung. Man hat die alsdann stattfindenden Prozesse des Fließens der kristallinen Phase auf ein teilweises Schmelzen der druckbeanspruchten Kristalle zurückgeführt, weil man glaubte, eine Schmelzpunktserniedrigung müsse unter allen Umständen durch die Wirkung einseitigen Druckes stattfinden[1]). Die Berechnungen von POYNTING (1881), W. OSTWALD (1902) und P. NIGGLI (1915) haben dieses Postulat der Schmelzung bei einseitigem Druck (bei gleichzeitigem seitlichem Ausweichen der gepreßten Phase, d. h. der Schmelze aus einem „undicht schließenden" Kolben) thermodynamisch zu begründen versucht; der von POYNTING zugrunde gelegte isotherme Kreisprozeß ist aber nicht streng reversibel, so daß die Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz, der doch nur für reversible Prozesse gelten kann, hinfällig werden. NIGGLIS[2]) Ergebnisse beruhen auf einer unzutreffenden Voraussetzung, indem er die Annahme macht, daß zwei Phasen gleichen thermodynamischen molekularen Potentials auch schon deshalb im Gleichgewichte seien (Umkehrung des Gleichgewichtspostulates, s. S. 5). Die strengen Ableitungen von W. GIBBS[3]) und E. RIECKE[4]) für den einseitigen Druck untersuchen dagegen die Änderung des Druckes und der Temperatur für das Gleichgewicht zwischen einer anisotropen Phase in Berührung mit einer isotropen durch eine

[1]) Vgl. J. JOHNSTON, Zeitschr. f. anorg. Ch. **76**, 1912, 361.

[2]) P. NIGGLI, Zeitschr. f. anorg. Ch. **91**, 1915, 107—133; R. WEGSCHEIDER, ebendort **93**, 1915, 95f. S. a. M. HASSELBLATT, ebendort S. 75—83, wo auf die Möglichkeit hingewiesen wird, daß die POYNTING-NIGGLIschen Formeln für ein System Geltung besitzen können, in welchem Kristalle und Schmelze durch eine semipermeable Wand getrennt sind. — In einer späteren Arbeit (ebendort **95**, 1916, 64—78) weist NIGGLI nach, daß im Druckschatten der Pseudoeinsprenglinge in kristallinen Schiefern Neubildungen entstehen können (vgl. F. BECKE, Sitzgs.-Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. vom 7. 5. 1903), welche z. T. wohl auch bei der Berührung der gepreßten Kristalle mit der umgebenden Lösung unter Wirkung von Oberflächenenergien, also auf kapillarchemischem Wege in mikroskopischen Räumen entstanden sind. Solche Oberflächen-Wirkungen sind in dem Ansatz von GIBBS-RIECKE nicht enthalten.

[3]) W. GIBBS, Scientific Papers 1, 184ff.; Transact. Conn. Acad. **3**, 1873, 108—520.

[4]) E. RIECKE, Wied. Ann. **54**, 1895, 731; die hier gegebene Darstellung folgt im wesentlichen G. TAMMANN, Die Aggregatzustände, Leipzig 1922, S. 188ff.; s. a. Zeitschr. f. anorg. Ch. **92**, 1915, 37—46.

auf die erstere in kristallographisch orientierter Richtung ausgeübte Druckbeanspruchung.

Die Druckbeanspruchung darf dabei aber nur bis zur Elastizitätsgrenze [P] getrieben werden, weil sonst das Gebiet der möglichen Gleichgewichtszustände überschritten wird. Die Längenänderung des Kristalls in Richtung X sei $x = \alpha \cdot P$ bei Wirken der Druckgröße P (α = Wirkung einer solchen von 1 kg/cm²). Dann sind die Änderungen der thermodynamischen Potentiale ζ' und ζ'' bezw. der anisotropen und der isotropen Phase $d\zeta' = -\eta' \cdot dT + v' \cdot dp + Pdx$ und $d\zeta'' = -\eta'' \cdot dT + v'' \cdot dp$ (vgl. S. 5; η' und η'' sind die spezifischen Entropien). Im Gleichgewichte ist $d\zeta' = d\zeta''$, also $dT = -\frac{Pdx}{\eta'' - \eta'}$ und $dp = -\frac{Pdx}{v'' - v'}$. Nun ist $\eta'' - \eta' = Q/T$ (darin Q die Schmelzwärme), also bei Beanspruchung bis zur Elastizitätsgrenze die Temperaturänderung $\triangle T = T/Q \int_{P=0}^{P=[P]} Pdx$, die Druckänderung $\triangle p = \frac{1}{v'' - v'} \int_{P=o}^{P=[P]} Pdx$ ($x = \alpha \cdot P$, also $\int Pdx = {}^1/_2 \alpha \cdot P^2$).

Eine praktisch nennenswerte Änderung der Gleichgewichtstemperatur und des Drucks tritt bei Auswertung der Gleichungen für P zwischen 100 und 10 kg/cm² und α = 0,0001 bis 0,00001 nicht ein.

Wichtig ist vor allem noch, daß die potentielle Energie des beanspruchten Kristalls stets um die Arbeit Pdx vermehrt wird; befinden sich also zwei Kristalle gleicher Größe in Berührung mit ihrer Schmelze oder gesättigten Lösung, so muß der druckbeanspruchte Kristall mit größerer potentieller Energie schmelzen, der unbeanspruchte aber wachsen (vgl. die Beobachtungen von S. Taber, S. 437), um das Gleichgewicht der potentiellen Energie einzustellen.

Die Erscheinungen des Fließens kaltbearbeiteter Metalle und des einseitig beanspruchten Kristallkornes im Gestein, des Eiskornes im Gletscher usw. sind also keineswegs Folgen einer Schmelzung bei niederer Temperatur, sondern lediglich eines mechanischen Prozesses, der sich mikroskopisch in vielen Fällen bei den Metallen direkt beobachten läßt und der auf dem Auftreten von Gleitebenen beruht, auf denen sich die über die Elastizitätsgrenze hinaus beanspruchten Teile der Kristalle gegeneinander verschieben, und die so gegen die Druckrichtung orientiert sind, daß sie den geringsten Widerstand gegen eine dauernde Deformation ausüben. Die Gleitebenenbildung ist das primäre, das Fließen das sekundäre Phänomen. Mit dem Auftreten der Gleitlinien beginnt das Kristallaggregat plastisch (vgl. S. 538f.) zu werden, und je leichter sich in einer Substanz solche Gleitflächen bilden, um so plastischer verhält sie sich. Das in hohem Grade zur Bildung von Gleitebenen befähigte Calciumkarbonat wird bei hohen Drucken so vorzüglich plastisch, daß man aus ihm Münzen prägen könnte[1]). Die Zwillingslamellenbildung in den dynamometamorphen Kalken ist bekannt.

Unter der Wirkung des einseitigen Drucks wird das Metall oder Gestein gereckt und gepreßt, d. h. in deformierte Kristallaggregate übergeführt, welche nun allmählich durch Rekristallisation (s. o. S. 517)

[1]) A. Kick, Sitzgs.-Ber. d. Ver. z. Beförderg. d. Gewerbefl. **1890**, 11.

das Bestreben haben, aus dem „forcierten" Zustande in den normalen körnig-kristallinen wieder überzugehen.

Zur Erklärung der Eigenschaften forcierter Materialien, besonders der Metalle, hatte E. Cohen die Annahme gemacht, daß im Inneren der beanspruchten Kristallaggregate heterogene allotrope Umwandlungen stattfinden, A. Smits nimmt dagegen an, daß homogene innere Modifikationsänderungen, d. h. molekulare Gleichgewichte (s. S. 56 f.) zwischen verschiedenen Molekülarten sich einstellen. Die oben vorgetragene Annahme Tammanns bestreitet sowohl die heterogenen wie die homogenen Umwandlungsprozesse und erklärt, weshalb keinerlei ausgezeichnete Temperaturen, Umwandlungseffekten entsprechend, bei einer Beanspruchung der Kristalle zu beobachten sind. Nach Tammann sind vielmehr die Eigenschaftsänderungen der Metalle im forcierten Zustande oder im Fließen befindlicher Metalle irreversibel, und bei dem Ausgleich der forcierten Spannungszustände in den Kristallen findet Rekristallisation unter Volumenabnahme statt[1]).

Sehr eingehend behandelte J. Czochralski[2]) die Zusammenhänge der Kaltbearbeitung mit der Rekristallisation. Er vergleicht dabei die Metallkristallite eher mit den „flüssigen" Kristallen O. Lehmanns und den Kristallen vom Typus des Äthylmalonamids[3]) als mit den starren spröden Kristallen der Silikate in den Gesteinen. Die Bildung der Zwillingslamellen durch eine homogene Deformation läßt sich unmittelbar, wie schon nach Tammann erwähnt, an vielen beanspruchten Metallen am Anfang der Reckung wahrnehmen. Dabei kommen die einzelnen Kristallite in einen gitterdeformierten erzwungen „homöotropen" Zustand (O. Lehmann) durch die gewaltsame Gleichrichtung der vektoriellen Moleküle quer zur Schubrichtung. Kaltgereckte Metall-Kristalle sind daher keineswegs etwa als amorph zu betrachten.

Mit zunehmender Beanspruchung, also auch mit zunehmendem „Verlagerungsgrad" wird in dem kristallinen Aggregat die Korngröße (bei konstanter Temperatur) im allgemeinen vermindert, die Kernzahl der Rekristallisation vermehrt und damit auch die Rekristallisationsgeschwindigkeit. Wie nun diese Faktoren ihrerseits noch von der Temperatur beeinflußt werden, zeigen die Diagramme in Fig. 275—277.

Im Zusammenhange damit ist die Arbeit von W. Schmidt[5]) von Bedeutung, welche die Analogie der Kaltbearbeitung der Metalle mit den Vorgängen des Belastungs- und Dislokationsmetamorphismus auf Grund mechanischer Rechnung diskutiert. Nach Schmidt ist die bei der tektonischen Beanspruchung der Gesteine vorkommende Deformation in der Tat auch ein Gleitungsvorgang, und die Schieferung (s. u.) nur eine Abbildung von Gleit- und Scherflächen. Die Beanspruchung des Materials bis über die Elastizitätsgrenze (Streckgrenze) hinaus ist die Voraussetzung für das Zustandekommen der Deformation der Einzelkristalle; beim Erhitzen zerfallen diese zuerst, um dann durch die Rekristallisation erneut zu wachsen — ganz in Analogie zu den bei der Wärmeexposition von forcierten Metallen beobachteten Erscheinungen[6]).

[1]) G. Masing, Internat. Zeitschr. f. Metallogr. **10**, 1919, 65—81.

[2]) J. Czochralski, ebendort **8**, 1916, 1—43.

[3]) O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. **1888**, I, 131; **1889**, I, 130.

[4]) J. Czochralski, Internat. Zeitschr. f. Metall. **6**, 1914, 289—296; Zeitschr. d. Ver. D. Ingen. **1917**, 345—351; A. Deutsch, Internat. Zeitschr. f. Metall. **8**, 1916, 44.

[5]) W. Schmidt, Mitt. Geol. Ges. Wien **8**, 1914, 62—115.

[6]) Lehrreiche Versuche der Rekristallisation an organischen Substanzen (Paraffin, Cetin, Wachs usw.) stellte P. Gautier an (s. Compt. rend. **173**, 1921, 1089—1092).

Auch für die Umwandlung von Schnee in Gletschereis und die Erscheinungen des Fließens im Gletscher können ohne weiteres die hier besprochenen Verhältnisse Geltung haben. Man hatte früher angenommen, daß im Sinne der Annahmen von H. VON HELMHOLTZ[1]) die Temperatur des Gletschereises nicht wesentlich unter 0° sinke, und daß infolgedessen schon eine geringe Drucksteigerung zur Verflüssigung des Eises reichen müsse, welche das Fließen des Gletschers veranlasse. Demgegenüber zeigen aber auch polare Gletscher Fließbewegungen, und es ist nach den Versuchen von TAMMANN über die Ausflußgeschwindigkeit des Eises[2]) auch bei tieferen Temperaturen völlig sichergestellt, daß nicht ein teilweises Schmelzen und dann Wiedergefrieren (Regelation) unter Wirkung einseitigen Druckes die Fließerscheinungen bedingt, sondern das plastische Gleitphänomen. Die POYNTINGsche Formel für die Schmelzpunkterniedrigung unter einseitigem Druck erforderte in „undichten" Druckapparaten eine zweite Schmelzkurve, die völlig illusorisch ist.

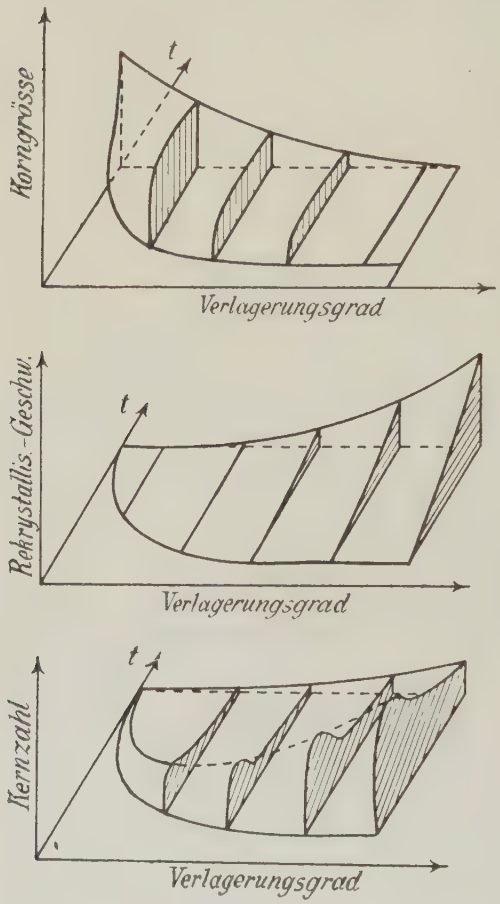


Fig. 275—277. Einfluß des Verlagerungsgrades auf das Kristallwachstum bei Temperaturerhöhung (nach CZOCHRALSKI).

Wäre wirklich ein Schmelzprozeß bei dem Fließen der druckbeanspruchten Kristalle maßgebend, so sollte man bei einer Umkristallisation durch einen solchen Vorgang häufig Mineralneubildungen erwarten, nämlich bei allen denjenigen Substanzen, die beim Umschmelzen in andere Verbindungen oder Modifikationen übergehen[3]). Derartige Neubildungen wurden bei den von ADAMS[4]) an Mineralien und Gesteinen ausgeführten Druckversuchen mit sehr hohen ungleichförmigen Drucken (bis 20000 atm) nicht beobachtet,

[1]) H. VON HELMHOLTZ, Popul.-wissensch. Vortr. 1865, 117, 129. S. a. G. TAMMANN, Die Aggregatzust. 1922, 198—201.

[2]) G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, 1903, 167—175.

[3]) Vgl. H. E. BOEKE, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 321.

[4]) F. D. ADAMS, Amer. Journ. of Sc. [4], **29**, 1910, 465; Journ. of Geol. **18**, 1910, 489.

obwohl deutliche Strukturänderungen in dem Gestein stattgefunden hatten. So lieferte der Granat als Ergebnis des Druckversuches immer nur zertrümmerten Granat, obgleich dieses Mineral beim Umschmelzen unter 1 atm Druck eine Reihe anderer Mineralien bei seinem Zerfall liefert. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Umschmelzung bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unter ungleichförmigem Druck völlig kongruent und ohne Zerfall stattfinden könnte. — Bei der Deformation des Carnallits unter ungleichförmigem Druck zeigten sich nach F. RINNE[1]) ebenfalls keine Spuren einer Bildung von Chlorkalium, wie sie doch bei einem intermediären Schmelzen von Carnallit sicher erwartet werden müßten.

Es ist in diesem Zusammenhang noch die wichtige Frage zu erörtern, bis zu welchen Druckbeanspruchungen noch Hohlräume in körnigen Gesteinen standhalten, ehe Einsturz der Wandungen erfolgt. Nach den Versuchen von F. D. ADAMS[2]) können Hohlräume in Gesteinen bis wenigstens 17,5 km (= 11 engl. Meilen) unter der Erdoberfläche bestehen.

J. JOHNSTON und L. H. ADAMS[3]) gaben zusammenfassend eine kritische Übersicht unserer Kenntnisse über die Wirkung hoher gleichförmiger und ungleichförmiger Drucke auf das physikalische und chemische Verhalten fester Stoffe. Namentlich wird darin auf die Unzulänglichkeit der früheren Druckversuche von W. SPRING, die häufig zur Deutung geologischer Vorgänge herangezogen wurden, erneut aufmerksam gemacht.

Die Struktur der kristallinen Schiefer als Folge der Deformationserscheinungen

Nach dem Vorhergehenden ist also bei der Deutung der Entstehung von kristallinen Schiefern vor allem zu berücksichtigen[4]), daß bei ihnen der einseitig gerichtete Druck (Streß) die Elastizitätsgrenze der beanspruchten Kristalle überschreitet und daher zu dauernden Deformationen führen muß. Wenn auch von einer relativ bedeutenden Erniedrigung des Schmelzpunktes derselben nicht die Rede sein kann, und die darauf gegründeten Annahmen über das Fließen der Gesteine durch teilweise Verflüssigung nicht stichhaltig sind, insbesondere die thermodynamischen Formeln von JOHNSTON und ADAMS[5]) unrichtige Voraussetzungen enthalten, so ist doch die Tatsache des Fließens in Analogie mit den bei den Metallen beobachteten Erscheinungen auch auf die Gesteine unter Streß zu übertragen. Die Streßwirkungen an den Gesteinen sind vergleichbar der Kaltbearbeitung der Metalle, und die Ent-

[1]) F. RINNE, Festschrift VON KOENEN, Stuttgart 1907, 369.

[2]) F. D. ADAMS, Journ. of Geol. **20**, 1912, 97; es sei ferner auf die wichtigen Ergebnisse der Arbeit von P. W. BRIDGMAN verwiesen (Amer. Journ. of Sc. [4], **45**, 1918, 243—268).

[3]) J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 281; J. JOHNSTON, Journ. Frankl. Inst. **1917**, 1—32, dort besonders über die Apparate. Über Pressen für sehr hohen Druck s. a. L. H. ADAMS, E. D. WILLIAMSON und J. JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1919, 12—42.

[4]) J. JOHNSTON, N. Jahrb. f. Min. **1915**, II, 89—109.

[5]) J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, Zeitschr. f. anorg. Ch. **80**, 1913, 281; P. NIGGLI und J. JOHNSTON, N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **37**, 1914, 495.

stehung der Schieferung hat ihr Analogon an den Vorgängen in den Preßstücken aus den Pulvern verschiedener Metalle, welche nach der Bearbeitung einem Gleichgewichtszustande zustreben, der aber nur in größeren Zeiträumen und bei höheren Temperaturen annähernd erreicht werden kann[1]).

Das verhältnismäßig grobkörnige Gefüge besonders der belastungsmetamorphen kristallinen Schiefergesteine, auch wenn für das Ausgangsmaterial ein dichtes Gefüge angenommen werden muß, entspricht ihrem Streben, durch die Sammelkristallisation (s. o. nach F. RINNE) das Gleichgewicht zu erreichen. Hierbei werden mehrere gleichartige Kristallindividuen, die vielleicht ursprünglich durch eine fremde Zwischensubstanz getrennt waren, zu einheitlichen Kristallen „gesammelt", in völliger Analogie zu den früher besprochenen Rekristallisationserscheinungen an den bearbeiteten Metallen. Unter der Wirkung des einseitigen Druckes in den Gesteinen wird nämlich diese Sammelkristallisation noch dadurch begünstigt, daß z. B. die in den ursprünglichen Sedimentgesteinen enthaltenen Bruchstücke oder das feinkörnige Material derselben eine innigere Berührung erfährt, so daß in Temperaturgebieten erhöhter Schwingungsfrequenz der Atome im Raumgitter der Kristalle ein Platzwechsel und innere Diffusion stattfinden kann, welche die Tendenz zur Kristallisation größerer Individuen unterstützt. Diese allmähliche Umkristallisation, welche insbesondere auch (s. u.) durch überhitztes Wasser als Lösungsmittel begünstigt wird, verwischt die ursprüngliche Ausscheidungsfolge der Mineralien etwa in Eruptivgesteinen, wenn eine solche primär entwickelt war, oder ihren strukturellen Verband in Sedimenten. Die für die kristallinen Schiefer typische kristalloblastische Struktur[2]) läßt sich im allgemeinen nicht zu einer Bestimmung von Altersfolgen der Mineralien benutzen (s. das S. 543 über U. GRUBENMANNS „kristalloblastische Reihen" Ausgeführte). Die für Eruptivgesteine gültige und genetisch wohl erklärbare Zonenstruktur der Plagioklase (Albitzunahme vom Kern zum Rande) findet sich in den kristallinen Schiefern nicht wieder, vielmehr beobachtet man ziemlich regelmäßig die Umkehrung dieser Zonenfolge (F. BECKE).

Vor allem ergibt sich aus dem Verhalten der Gesteine unter Streß, insbesondere bei Anwesenheit überhitzten Wassers, auch die Möglichkeit chemischer Reaktionen, die schon im festen Zustand der Agentien einsetzen und zahlreiche typische Neubildungen hervorrufen (über diese näheres S. 542ff.). Man kann so die Bildung eines kristallinen Schiefers aus einem primären Eruptivgestein vergleichen mit dem Verhalten eines aus dem Schmelzfluß kristallisierten Aggregates mehrerer Metalle, das kalt bearbeitet und dann auf eine höhere Temperatur ex-

[1]) G. TAMMANN, Die Aggegratzustände 1922, S. 216.

[2]) Über die Struktur der kristallinen Schiefer s. U. GRUBENMANN, Fortschr. d. Min. 2, 1912, 208—226.

poniert wurde, wobei die Möglichkeit der Bildung von neuen Verbindungen in gewissen Temperaturbereichen gegeben ist. —

Die Entstehung der typisch dislokationsmetamorphen Schieferstruktur sowie der Gneisstrukturen im speziellen ist schwieriger zu deuten als diejenige der körnigen Gefüge[1]). Sie äußert sich bekanntlich dadurch, daß besonders die Glimmer und glimmerähnliche Mineralien parallel gestellt und in rhythmisch angeordneten Lagen angehäuft sind. Wir wollen hier nur diejenigen Fälle solcher Parallelstrukturen in Betracht ziehen, bei welchen die Schieferung nachträglich durch die Metamorphose unter Wirkung deformierender Kräfte entstanden ist. Eine primäre Parallelstruktur (Fluidalstruktur), die also ohne eine vorangehende Beanspruchung sich bildete, kommt häufig bei der Bewegung eines Magmas in Strömen, Decken, Gängen und am Rande von Intrusivkörpern zustande, oder indem die Ausscheidungen eines nur teilweise kristallisierten Magmas durch einseitig gerichteten Druck parallel gestellt wurden[2]). Derartige Gesteine haben somit trotz der übereinstimmenden äußeren Erscheinung eine andere Entstehungsgeschichte als die dislokationsmetamorphen Schiefer im engeren Sinne[3]).

[1]) Über primäre und sekundäre Schieferung s. O. H. Erdmannsdörfer, Zentr.-Bl. f. Min. **1918**, 183—185; erstere entspricht bei den kristallinen Schiefern den stationären belastungs- und kontaktmetamorphen Bildungen, letztere den differentiell bewegten dislokationsmetamorphen Gesteinen. Als polymetamorph bezeichnet Erdmannsdörfer und Königsberger diejenigen kristallinen Schiefer, welche beide Kennzeichen vereinen durch eine Übereinanderlagerung der Wirkung beider Ursachen. S. dazu z. B. A. L. Hall, Tscherm. Min. Mitt. **28**, 1909, 115; C. T. Clough, C. B. Crampton und J. S. Flett, Geol. Magaz. [5], **7**, 1910, 554. — Das Vorkommen von metamorphen Gesteinen ohne alle Andeutung von Schieferung, die kontinuierlich in geschieferte übergehen, beschreibt H. P. Cornelius, Zentr.-Bl. f. Min. **1921**, 1—11. Eine ausgezeichnete Erhaltung der Struktur s. a. beschrieben bei S. Franchi, Bol. Com. Geol. d'Italia **1902**, 255. In solchen Fällen ist also die Umbildung des Mineralbestandes unabhängig von der Ausbildung einer Parallelstruktur.

[2]) Interessant sind in dieser Hinsicht die Versuche von F. E. Wright (Amer. Journ. of Sc. [4], **22**, 1906, 224) über die Entglasung von künstlichen Wollastonit-, Diopsid- und Anorthitgläsern durch Erhitzen unter einseitigem Druck oder unter einem Druck in zwei Richtungen senkrecht zueinander. Die prismatischen Kristalle waren besonders beim Wollastonit- und Diopsid-Präparat ungefähr senkrecht zur Druckrichtung gelagert. Leider wird nicht mitgeteilt, ob die benutzten Würfel durch den Druck dauernd deformiert waren; deshalb wirft F. Rinne (Ref. N. Jahrb. f. Min. **1907**, I, 335) die Frage auf, ob nicht eine fluidale Anordnung der Kristalle bei dem erwähnten Versuche die Hauptrolle gespielt habe. — In einem wenn auch noch so dickflüssigen Magma kann nur ein gleichförmiger hydrostatischer Druck bestehen, was bei der Theorie von E. Weinschenk einer „Piëzokristallisation" (Kristallisation unter einseitigem tektonischen Druck) wohl nicht genügend betont worden ist.

[3]) Vergl. dazu die wichtigen Beobachtungen an schiefrigen Laven des Quilotoa (Ecuador) von W. Bergt (Veröffentl. d. Städt. Mus. f Länderkd. Leipzig, Heft 13, 1914, bes. S. 37—52, mit den allgemein-petrographisch bedeutungsvollen Schlüssen in S. 52). Über die Teilbewegungen in erstarrenden, also primäre Parallelstruktur er-

Die sekundäre Parallelstellung von Gesteinsgemengteilen ist eine Folge eines ungleichförmigen Dislokationsdruckes (Streß)[1]. Hierbei muß beachtet werden, ob eine Druckbewegung des Gesteins nur mit einer Bildung von Dislokationsbreccien und einer Zertrümmerung von Gesteinsgemengteilen (Kataklase) verknüpft ist, oder ob sich in höheren Graden der Druckbeanspruchung die Gemengteile quasi-plastisch verhielten und bruchlos dem ungleichförmigen Druck durch Fließen auswichen[2]. Die klastische Deformation der Gesteine ist besonders für das Auftreten der Mylonite (Knetgesteine) typisch; solche durch Überschiebungsbewegungen geradezu „zermahlene" Gesteine waren bei ihrer Deformation zweifellos schon völlig verfestigt.

Parallelstruktur durch Kataklase läßt sich aus der richtungslos-körnigen Struktur experimentell darstellen[3], doch hat man bis jetzt noch nicht eine Umkristallisation in der Art der kristallinen Schieferstrukturen synthetisch erzielt.

Die Plastizität der Gesteine unter hohen Drucken hat zuerst A. Heim[4] bestimmt erkannt. Bei Drucken weit über die Elastizitätsgrenze hinaus erfahren sie bleibende Änderungen ihrer Gestalt, ohne eine Lösung des Zusammenhangs ihrer Teile zu erleiden (vgl. das S. 435 über die plastische Deformation des Steinsalzes Ausgeführte). Drei Fak-

---

gebenden Magmen s. F. Becke, Fortschr. d. Min. **5**, 1915, 266ff. Man unterscheidet danach Protoklase (Brögger) der magmatischen Gesteinsbestandteile, von der Kataklase (Kjerulf), welche die typische Mörtelstruktur im fertigen Gestein herausbildet, von der Kristalloblastese (Grubenmann), der Herausbildung einer „Anpassungsstruktur" durch Lösungsumsatz und Kristallisationsschieferung, von Protoblastese (Weber), eine Kristalloblastese, die im unmittelbaren Anschluß an die Erstarrung sich einstellt (vergl. M. Weber, Zentr.-Bl. f. Min. **1913**, 772—784). Die geologischen Untersuchungen von H. Cloos (Mechanism. tiefvulkan. Vorgänge, Braunschw. 1921, S. 272) haben gezeigt, daß die Einwirkung des Druckes auf erstarrende granitische Magmen in diesen eine gerichtete Teilbarkeit herbeiführt, welche eine primäre Parallelstruktur andeutet und zu ausgeprägt linear gestreckten Gesteinen vermittelt, kontinuierlich aber auch zu echten „Eruptivgneisen" hinüberführt. In solchen Gesteinen wird alsdann die ursprüngliche Altersfolge der Gemengteile die gleiche sein wie in den entsprechenden gewöhnlichen Tiefengesteinen. Durch sekundäre Veränderungen können dann solche Eruptivgneise freilich oft schwer unterscheidbar von regionalmetamorphen kristallinen Schiefern werden.

[1]) S. dazu die Anschauungen von O. Mügge, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, **1919**, 78—100.

[2]) S. dazu die schönen Beispiele bruchloser Umformung in den Kalken bei A. Heim, Geol. d. Schweiz, II, 1919, S. 93; selbst Quarz kann bruchlos umgeformt werden (s. A. Bodmer-Beder, Zentr.-Bl. f. Min. **1900**, 81—84.

[3]) Vgl. besonders die Versuche von F. D. Adams, Amer. Journ. of Sc. [4], **29**, 1910, 465; Journ. of Geol. **18**, 1910, 489.

[4]) A. Heim, Untersuchgn. ü. d. Mechanism. d. Gebirgsbildg. II, Basel 1878, S. 31ff. Vgl. L. Milch, Geol. Rundsch. **2**, 1911, 145—162; ferner in W. Salomon, Grundz. d. Geol. 1922, S. 303ff. Speziell über die Plastizität des Steinsalzes und ihre Temperaturabhängigkeit L. Milch, N. Jahrb. f. Min. Gedenkband f. Th. Liebisch (im Druck).

toren bestimmen vor allen Dingen die plastische Wirkung einer bestimmteE Druckbeanspruchung: Temperatur, Dauer der Beanspruchung und Mitwirkung von Lösungsmitteln aus der Umgebung.

Besonders der Einfluß der Temperatur auf die Plastizität der Mineralien und Gesteine ist nach TAMMANNS[1]) Versuchen über die Ausflußgeschwindigkeit kristalliner Körper unter Druck sowie nach den Versuchen von L. MILCH und seinen Schülern am Steinsalz als ein wesentliches Moment der Druckmetamorphose sichergestellt. Nach TAMMANN ist die Plastizität kristallisierter Stoffe ganz allgemein in der Nähe des Schmelzpunktes[2]) eine sehr beträchtliche, kann aber auch schon weit unterhalb des Schmelzpunktes merkliche Werte annehmen. Auch lange Zeitdauer der Druckbeanspruchung begünstigt die plastische Umformung der Gesteine. Nicht zu vernachlässigen ist die Erhöhung der Plastizität durch die Wirkung überhitzten Wassers in den metamorphen Gesteinen, welches als Lösungsmittel durch Oberflächenwirkung den Widerstand gegen die Umformung der einzelnen Mineralkörner herabsetzt. Selbst Quarz kann auf diese Weise einen sonst ungewöhnlich hohen Grad der Formbarkeit entwickelt zeigen[3]).

Viele Mineralien besitzen in den kristallinen Schiefern die stabilste Lage wenn sie senkrecht zum maximalen Druck ausgedehnt sind. Die Art, wie die einzelnen Kristallindividuen von der differentiellen Bewegung ergriffen werden und sich dabei umlagern, hängt von ihrer Orientierung und damit von der Oberflächenenergie ihrer Flächen ab. Nach Ebenen minimaler Oberflächenenergie (besonders also den Spaltflächen. z. B. bei den Glimmern die Tafelbene) wird die Verlagerung durch den Streß begünstigt. Ist daher der Druck in einer Richtung maximal und in der dazu senkrechten Ebene erheblich kleiner, so ist die Gleichgewichtslage eines basal spaltenden Minerals (Glimmer, Chlorit) somit bei einer senkrecht zur Druckrichtung tafligen Ausbildung erreicht, und es bildet sich dann die Schieferung als typische Kristallisationsschieferung aus. So entspricht auch bei den „Lagenquarzen" (besonders in Quarzmyloniten) die Richtung der c-Achse am häufigsten den kürzesten Korndurchmessern, ist also senkrecht zur Schieferungsebene orientiert („Quarzgefügeregel" von TRENER, bestätigt von B. SANDER). Taflige Kristalle von Quarz und Granat beobachtet man so auch häufig in Glimmerplatten eingewachsen, also einseitig behindert kristalloblastisch

[1]) G. TAMMANN, Lehrb. d. Metallogr. 1914, S. 59—63. Vergl. a. F. D. ADAMS, J. A. BANCROFT und L. V. KING, Journ. of Geol. **25**, 1917, 597—658.

[2]) Vgl. W. SALOMONS Betrachtungen über eine „protoplastische" Deformation von Gemengteilen in Eruptivgesteinen unmittelbar nach ihrer Ausscheidung (Abh. K. K. Geol. Reichsanst. **21**, 1910, 510).

[3]) L. MILCH, Centr.-Bl. f. Min. **1904**, 181—190.

(SCHMIDT)[1]). Der Quarz verhält sich dabei ähnlich wie die senkrecht zum Deckglas orientierten „flüssigen Kristalle" des Ammoniumoleates in „erzwungener Homöotropie" (O. LEHMANN).

Ist dagegen die Oberflächenenergie einer Hauptspaltbarkeit des Minerals parallel der Vertikalachse (z. B. bei Augit und Hornblende nach 110) am geringsten, so müssen sich bei gleicher Beanspruchung die Kristalle stengelig in der Richtung des minimalen Druckes entwickeln, und wir begegnen der Erscheinung der Kristallisationsstreckung. Beispiele auch für diesen Fall sind in großer Zahl bekannt.

Im allgemeinen kann man also sagen, daß die Verhältnisse des einseitigen Druckes offenbar unter primär ganz verschieden orientierten Körnern im Gefüge eine Auslese derjenigen Kristalle bewirken, die zu dem gerichteten Druck am günstigsten orientiert sind.

Mitunter findet man indessen auch Mineralien, welche trotz einer ausgeprägten z. B. tafligen Ausbildung dennoch bei der Schieferung nicht senkrecht zum Schieferungsdruck sich umlegten, sondern unabhängig von der Richtung desselben blieben, so besonders ausgeprägt beim Ottrelith[2]).

Von besonderer Wichtigkeit bei der Bildung der kristallinen Schiefer in ihrem strukturellen Verbande und der Art ihrer Mineralführung sind die von B. SANDER beobachteten und theoretisch gedeuteten Erscheinungen, daß die differentielle Bewegung der Teilchen in einseitig beanspruchten Gesteinen maßgebend ist für das entstehende Gefüge. Bezeichnen wir nach diesem Autor die tektonisch-orogenetisch druckbeanspruchten Gesteine kurz als Tektonite, so lassen sich diese vor allem gliedern in solche, die eine tektonoklastische Teilbewegung erfuhren (so bei den Myloniten und Phylliten), und solche, bei denen eine Deformations-Kristallisationsschieferung im Sinne BECKES[3]) sich zeigte. Die allmähliche Umformung der richtungslos-körnigen Struktur der primären Gesteine zu der Parallelstruktur der Tektonite kann sich nun so vollziehen, daß in der Druckrichtung Stoff von der Gebirgsfeuchtigkeit bezw. überhitztem Wasser aufgelöst und senkrecht dazu wieder abgelagert wird. Schon 1877 hatte W. GIBBS[4]) thermodynamisch abgeleitet, daß ein

[1]) S. dazu die quantitativen Berechnungen von W. SCHMIDT, Sitzgs.-Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **126**, 1917, 515—538.

[2]) O. MÜGGE, N. Jahrb. f. Min. **1918**, 82f. — Über den Einfluß der Kristallisationskraft s. C. K. LEITH und W. J. MEAD, Journ. of Geol. **23**, 1915, 600—607.

[3]) F. BECKE, Verhdl. d. K. K. Geol. Reichsanst. **1912**, 249—257; Denkschr. d. Wien. Akad. d. Wiss. **75**, 1913. Ferner vergl. P. QUENSEL, Bull. Geol. Instit. Upsala, **15**, 1916, 91—116; P. TERMIER, Compt. rend. **152**, 1911, 1550; R. STAUB, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich **60**, 1915, 71; vor allem A. HEIM, Geol. d. Schweiz, II, 1919, 75—121; Untersuchg. ü. d. Mechanism. d. Gebirgsbildg. Basel, 1878.

[4]) W. GIBBS, Transact. Conn. Acad. 1877, **3**, 343; s. a. E. RIECKE, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen **1894**, 1. Über wichtige Versuche der Kristallisation unter einseitigem Druck berichten F. E. WRIGHT und J. C. HOSTETTER, Journ. Washingt. Acad. Sc. **7**, 1917, 405—417.

einseitiger Druck die Löslichkeit eines Körpers in der Druckrichtung vergrößert (durch Vermehrung der potentiellen Energie, vgl. S. 532): F. BECKE[1]) übertrug die allgemeinen Ergebnisse dieser Untersuchungen auf das Problem der Schieferung dislokationsmetamorpher Gesteine. So ist das Quarzgefüge kristalliner Schiefer durch das vermehrte Wachstum in derjenigen Richtung bedingt, in welcher minimale Oberflächenenergie (s. o.) herrscht, und gleichzeitig vermehrte Stoffzufuhr stattfindet, vor allem der Widerstand am geringsten ist. Dadurch kommt es zu dem gleichsinnigen Fortwachsen bereits gerichteter Kristallkeime. Das Weiterwachsen der Kristalle erklärt SANDER also neben der Wirkung des GIBBS-BECKEschen Prinzips durch die größere „Wegsamkeit" in Richtung der Schieferungsebene, so daß zirkulierende Lösungen in ihr eine bessere Ausbreitungsmöglichkeit haben sollen als in der Richtung senkrecht dazu[2]).

Daß Eigenbewegungen von Porphyroblasten in kristallinen Schiefern stattfinden, wies W. SCHMIDT durch eingehendes Studium der Abweichungen der Parallelanordnung der Einschlüsse in den Kristallen von derjenigen der Umgebung nach[3]).

Daß in der der Tat auch aufsteigende Lösungen den dislokationsmetamorphen Umbildungsgrad eines Gesteines beeinflussen, zeigt sich in den charakteristischen Quarz-Albit-Schnüren und -Trümern, die oft die metamorphen Schiefer durchsetzen. Die Albitisierung ist in diesem Falle eine selbständige Entwicklungsphase der Bildung der kristallinen Schiefergesteine[4]).

7. Die Tiefenzonen und ihre Mineralassoziationen

Nach den oben ausführlich besprochenen Gesichtspunkten haben F. BECKE, U. GRUBENMANN, C. R. VAN HISE u. a. für die Regional- (Belastungs-) bezw. Dislokationsmetamorphose eine Einteilung in verschiedene Tiefenzonen aufgestellt. Die besonders von GRUBENMANN vertretene Dreiteilung ist die folgende:

1. Obere Zone. Wesentlich dislokationsmetamorphe Umbildung. Normale oder nur wenig gesteigerte Temperatur; dem ungleichförmigen Druck wird durch Kataklase nachgegeben (z. B. zertrümmerte Quarz-

[1]) Vergl. S. 540, Anm. 3.

[2]) B. SANDER, TSCHERM. Min. Mitt. **30**, 1912, 281—314; **33**, 1915, 547—557. Vgl. a. H. BACKLUND, Geol. Fören. Förhdl. **40**, 1918, 163—184 besonders.

[3]) W. SCHMIDT, Sitzgs-Ber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien vom 2. 5. 1918; s. a. A. HEIM, a. a. O. S. 101. B. SANDER, Jahrb. d. K. K. Geol. Reichsanst. **64**, 1914, 567—634. Vgl. a. H. P. CORNELIUS, der die Unabhängigkeit der Paralleltextur von der Kristallisation betonte (Zentr.-Bl. **1921**, 1—11).

[4]) S. z. B. die umgewandelten Eruptivgesteine des Vordertaunusgebietes nach der Untersuchung von K. SCHLOSSMACHER, Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanstalt **38**, 1919, Teil I, Heft 3; **40**, 1920, I, H. 3; Mon.-Ber. d. D. Geol. Ges. **72**, 1920, 306f. B. SANDER, Jahrb. d. K. K. Geol. Reichsanst. **64**, 1914, 567—634.

kristalle häufig), Mörtelstrukturen. Wasser- bezw. (OH)-haltige Mineralien sind besonders stabil. Kennzeichnend: das anfangs spärliche Auftreten von Sericit, der mit zunehmendem Grade der Metamorphose immer reichlicher einsetzt, u. U. als Umhüllung von Geröllen[1]).

2. Mittlere Zone. Wesentlich dislokationsmetamorphe Umbildung. Erhöhte Temperatur; der ungleichförmige Druck bewirkt bruchlose Umformungen und Umkristallisation unter Parallelstellung der Gemengteile; die wasserhaltigen Mineralien treten zurück. Rekristallisation der zertrümmerten Quarze. Der Sericit erfährt Kornvergrößerung zu Muskovit, gelegentliche Neubildung von Feldspat. Weiterwachsen derjenigen Mineralien, die in früheren Stadien der Dislokationsmetamorphose schon primär gestellt worden waren, in der Richtung geringsten Widerstandes.

3. Untere Zone. Wesentlich regional- (belastungs-) metamorphe Ummineralisation. An Stelle des ungleichförmigen Druckes herrscht hauptsächlich der hydrostatische. Neben Biotit sind wasserfreie Mineralien stabil.

Obwohl diese Einteilung sich auf einzelne natürliche Vorkommnisse nicht immer ganz einwandfrei anwenden läßt, hat sie doch als genetisches Prinzip in hohem Maße aufklärend gewirkt. —

Als typische einander entsprechende Mineralisationen sind nach Heim in den verschiedenen Tiefenzonen anzusprechen:

I. Chlorit, Serpentin	II. Hornblende, Granat	III. Olivin
Chlorit, Zoisit, Epidot	Feldspat, Biotit	Granat
Chlorit	Biotit, Rutil	Hornblende
Zoisit, Epidot, Albit	Albit, Anorthit	Plagioklas
Sericit, Paragonit	Albit, Anorthit	Plagioklas
Sericit	Mikroklin	Orthoklas
	Quarz, Calcit	Wollastonit

Typische Mineralien der obersten Zone sind:

Chlorit, Antigorit, Hornblende. Chlorit, Epidot, Zoisit, Albit, Glaukophan, Sericit;

der mittleren Zone:

Disthen, Staurolith, Almandin, Anthophyllit, Hornblende, Pyrop, Epidot, Albit, Muskovit, Biotit;

der untersten Zone:

Sillimanit, Almandin, Bronzit, Olivin, Diopsid, Omphacit, Pyrop, Cordierit, Spinell, Anorthit, Albit, Jadeit, Orthoklas, Biotit.

Im Vorstehenden betrachteten wir im wesentlichen zunächst nur die Strukturänderung der Gesteine, die durch die Dislokations- bezw.

[1]) Vgl. F. H. Lahee, Journ. of Geol. **22**, 1914, 500—515.

Belastungsmetamorphose hervorgerufen wird. Diese Metamorphose ist jedoch auch mit mannigfachen Ummineralisationen, also mit Mineralneubildungen verbunden. Als Begleiterscheinung der Dislokations- und Belastungsmetamorphose sind solche chemischen Reaktionen wohl zu verstehen, die in dem druckbeanspruchten Material des Gesteins zu entsprechenden Mineralneubildungen führen. In der Tat wissen wir aus Analogie zu dem Verhalten der Metalle, daß Kaltbearbeitung eines kristallisierten Stoffes nicht allein zu einer Erhöhung der potentiellen Energie und demzufolge zu einer Erhöhung der Löslichkeit führt, sondern daß auch das chemische Verhalten bearbeiteter Materalien von dem der „ausgeruhten" verschieden ist, also andere Reaktionsbedingungen in ihnen gegeben sind. Quantitative Studien darüber sind an Mineralien noch nicht angestellt worden, doch ist an metallischen Mischkristallen die Veränderung der chemischen Resistenz durch Kaltbearbeitung erwiesen[1]).

Sprossen die Neubildungen aus der Grundmasse des Gesteins heraus und entwickeln sich zu scharf begrenzten Individuen (z. B. Granat, Staurolith), so sprechen wir bei ihnen von Kristalloblasten oder Porphyroblasten. Eine Fülle von petrographischer Erfahrung ist auf diesem Gebiete bereits vorhanden[2]), unsere Kenntnisse der Gesetze, welche die einzelnen Reaktionen beherrschen, sind jedoch noch sehr gering. Naturgemäß können die allgemeinen Prinzipien der physikalischen Chemie auch hier angewendet werden. Sie dienen aber infolge ihrer Allgemeinheit mehr als Richtschnur und zur Kontrolle experimenteller Untersuchung spezieller Fälle und können eine solche keineswegs ersetzen. Schon die künstliche Mineralbildung in Gesteinen unter Bedingungen, die denen der Belastungsmetamorphose ähnlich sind, ist bislang nicht gelungen: so konnte ADAMS (s. o.) bei seinen eingehenden Druckversuchen mit Gesteinen und Mineralien in keinem einzigen Falle irgend eine sichtbare Mineralneubildung nachweisen.

Als eine der Grundlagen der chemischen Reaktionen bei der Dislokations- und Belastungsmetamorphose wird sehr oft das sogenannte Volumgesetz (R. LEPSIUS) angeführt. Es besagt, daß die Stoffe sich infolge des Drucks zu jenen Verbindungen zusammenfinden, welche das kleinste Volumen einnehmen. Als Maß für den Volumeneffekt wird das Molekularvolum jedes Minerals mit der Summe der Molekularvolumina der Oxyde, aus welchen das Mineral zusammengesetzt ist, verglichen. Ist nun das Molekularvolumen der Verbindung größer als die genannte Summe, so heißt das Mineral positiv, im anderen Fall negativ (nach F. LOEWINSON-LESSING). Besonders die negativen Mineralien sollten in den dislokations- und belastungsmetamorphen Gesteinen, den kristallinen

[1]) Siehe G. TAMMANN, Mischkristallreihen und ihre Atomverteilungen, Leipzig 1919, 171—181.

[2]) S. dazu A. HEIM, Geol. d. Schweiz, II, 1919, S. 99ff., dort schöne Beispiele; über die komplizierten chemischen Änderungen bei der Metamorphose s. a. H. BACKLUND, Geol. Fören. Förhdl. **43**, 1919, 383—395.

Schiefern also vertreten sein. Namentlich VAN HISE[1]) hat eine große Anzahl von Umsetzungen nach diesem Gesichtspunkte zusammengestellt. Als Beispiele erwähnen wir die folgende:

$NaAlSiO_4$	+	$NaAlSi_3O_8$	→	$2NaAlSi_2O_6$
Nephelin	+	Albit		Jadeit
55,6		100,3		2 · 61,4
Mol.-Vol. 155,9				122,8

Die Möglichkeit einer Reaktion unter gegebenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur wird jedoch nicht durch den Volumeffekt oder die Wärmetönung der Reaktion, sondern nur durch die Änderung der freien Energie des Systems eindeutig bestimmt, und zwar so, daß die sich vollziehende Reaktion mit einer Abnahme der freien Energie des Systems verknüpft ist (vgl. S. 81). Das „Volumgesetz" hat daher ebensowenig Berechtigung wie das längst als unrichtig erkannte „BERTHELOTsche Prinzip", das die alleinige Abhängigkeit einer Reaktion von der zugehörigen Wärmetönung postulierte. Nur wenn zwischen den reagierenden Stoffen ein Gleichgewicht von der Art

$$A + B + \ldots\ldots \rightleftharpoons C + D + \ldots\ldots$$

besteht, wird eine Druckerhöhung bei gleichbleibender Temperatur die Reaktion unter Volumabnahme im Sinne des Volumgesetzes zur Folge haben. Liegt jedoch ein solches Gleichgewicht nicht vor, wie es gerade in den Tektoniten oft genug beobachtet werden kann, so könnte durch eine Drucksteigerung sehr wohl auch eine Reaktion ausgelöst werden, die einer Volumvermehrung entspricht. Für die zur Erklärung der Mineralumbildungen in den kristallinen Schiefern herangezogenen Reaktionen fehlt daher überhaupt noch der Nachweis solcher Gleichgewichtszustände, und auch die Änderung der freien Energie läßt sich alsdann nicht in Betracht ziehen.

Es wird eine wichtige Aufgabe der künftigen physikalisch-chemischen Petrologie sein, die chemischen Vorgänge bei der Belastungs- und Dislokationsmetamorphose von Eruptiv- und Sedimentgesteinen thermodynamisch einwandfrei und experimentell zu bearbeiten. Jedenfalls ist in diesem Zusammenhang auch noch die Möglichkeit des Auftretens instabiler Kristallarten als Anzeichen komplizierter Teilbewegungen innerhalb der Tektonite mit zu erwägen und zu untersuchen.

Die von GRUBENMANN[2]) aufgestellte „kristalloblastische Reihe" der gesteinsbildenden Mineralien in den kristallinen Schiefern, wie sie bei einer erfahrungsgemäßen Anordnung nach abnehmendem Gestaltungsvermögen (abnehmender „Kristallisationskraft" in anderem Sinne als ehedem S. 436f.) sich ergibt, ist im allgemeinen auch eine Reihe nach zunehmendem Molekularvolumen. Nimmt man daher an, daß unter den Druckbedingungen der kristallinen Schiefer stets die dichteste Aneinanderlagerung der Moleküle bevorzugt wird, so ist einleuchtend, daß in diesen Gesteinen die nach der Spitze der Reihe zu stehenden Mineralien in ihrer Bildung begünstigt werden. Die Reihe sei hier in Typen wiedergegeben:

[1]) C. R. VAN HISE, A Treatise on Metamorphism, U. S. Geol. Surv. Monogr. **47**, Washington 1904.

[2]) Nach U. GRUBENMANN, Die kristall. Schiefer, 1910, S. 52—55 (dort einige Versehen); s. a. Fortschr. d. Min. **3**, 1913, 228—244.

[3]) U. GRUBENMANN, Die krist. Schiefer, 2. Aufl., 1910, 92.

Titan- und Eisenerze; Granat, Staurolith, Disthen; Epidot, Zoisit; Pyroxen, Amphibol; Albit; Glimmer, Chlorit, Talk; Quarz, Plagioklas; Kalifeldspat.

Der Ottrelith ordnet sich in diese Reihe z. B. schon regelwidrig ein[1]).

Die typische Mineralführung der kristallinen Schiefer, wie sie sich durch Umwandlung von primären Gesteinen und Mineralien ergibt, stellen vorzüglich die Tabellen bei A. Heim[2]) dar.

[1]) Vgl. F. H. Lahee, Journ. of Geol. **22**, 1914, 500—515.

[2]) A. Heim, Geol. d. Schweiz, II, 1919, S. 105, 109, 110.

Anhang

EMK eines Thermoelements Platin — (90 Platin 10 Rhodium) von 0 bis 1755° (nach L. H. ADAMS)

EMK Mikrovolts	t	Diff.	EMK Mikrovolts	t	Diff.	EMK Mikrovolts	t	Diff.
0	0°		3400	416,3°		6800	750,9°	
		17,8			10,4			9,3
100	17,8	16,7	3500	426,7	10,4	6900	760,2	9,3
200	34,5	15,8	3600	437,1	10,3	7000	769,5	9,3
300	50,3	15,1	3700	447,4	10,3	7100	778,8	9,2
400	65,4	14,6	3800	457,7	10,2	7200	788,0	9,2
500	80,0	14,1	3900	467,9	10,2	7300	797,2	9,2
600	94,1	13,7	4000	478,1	10,2	7400	806,4	9,2
700	107,8	13,4	4100	488,3	10,1	7500	815,6	9,1
800	121,2	13,1	4200	498,4	10,1	7600	824,7	9,1
900	134,3	12,8	4300	508,5	10,1	7700	833,8	9,1
1000	147,1	12,6	4400	518,6	10,0	7800	842,9	9,1
1100	159,7	12,4	4500	528,6	10,0	7900	852,0	9,1
1200	172,1	12,2	4600	538,6	10,0	8000	861,1	9,0
1300	184,3	12,0	4700	548,6	9,9	8100	870,1	9,0
1400	196,3	11,8	4800	558,5	9,9	8200	879,1	9,0
1500	208,1	11,6	4900	568,4	9,9	8300	888,1	9,0
1600	219,7	11,5	5000	578,3	9,8	8400	897,1	9,0
1700	231,2	11,5	5100	588,1	9,8	8500	906,1	8,9
1800	242,7	11,4	5200	597,9	9,8	8600	915,0	8,9
1900	254,1	11,3	5300	607,7	9,7	8700	923,9	8,9
2000	265,4	11,2	5400	617,4	9,7	8800	932,8	8,8
2100	276,6	11,1	5500	627,1	9,7	8900	941,6	8,8
2200	287,7	11,0	5600	636,8	9,7	9000	950,4	8,8
2300	298,7	11,0	5700	646,5	9,6	9100	959,2	8,8
2400	309,7	10,9	5800	656,1	9,6	9200	968,0	8,7
2500	320,6	10,9	5900	665,7	9,6	9300	976,7	8,7
2600	331,5	10,8	6000	675,3	9,5	9400	985,4	8,7
2700	342,3	10,7	6100	684,8	9,5	9500	994,1	8,7
2800	353,0	10,7	6200	694,3	9,5	9600	1002,8	8,7
2900	363,7	10,6	6300	703,8	9,5	9700	1011,5	8,6
3000	374,3	10,6	6400	713,3	9,4	9800	1020,1	8,6
3100	384,9	10,5	6500	722,7	9,4	9900	1028,7	8,6
3200	395,4	10,5	6600	732,1	9,4	10000	1037,3	8,6
3300	405,9	10,4	6700	741,5	9,4	10100	1045,9	8,5

EMK eines Thermoelements Platin — (90 Platin 10 Rhodium) von 0 bis 1755° (Fortsetzung)

EMK Mikrovolts	t	Diff.	EMK Mikrovolts	t	Diff.	EMK Mikrovolts	t	Diff.
10200	1054,4	8,5	13100	1297,7	8,3	16000	1537,5	8,3
10300	1062,0	8,5	13200	1306,0	8,3	16100	1545,8	8,3
10400	1071,4	8,5	13300	1314,3	8,3	16200	1554,1	8,3
10500	1079,9	8,5	13400	1322,6	8,3	16300	1562,4	8,4
10600	1088,4	8,5	13500	1330,9	8,3	16400	1570,8	8,3
10700	1096,9	8,5	13600	1339,2	8,3	16500	1579,1	8,4
10800	1105,4	8,4	13700	1347,5	8,3	16600	1587,5	8,3
10900	1113,8	8,4	13800	1355,8	8,3	16700	1595,8	8,4
11000	1122,2	8,4	13900	1364,1	8,3	16800	1604,2	8,3
11100	1130,6	8,4	14000	1372,4	8,3	16900	1612,5	8,4
11200	1139,0	8,4	14100	1380,7	8,3	17000	1620,9	8,3
11300	1147,4	8,4	14200	1389,0	8,3	17100	1629,2	8,4
11400	1155,8	8,4	14300	1397,3	8,3	17200	1637,6	8,3
11500	1164,2	8,3	14400	1405,6	8,2	17300	1645,9	8,4
11600	1172,5	8,4	14500	1413,8	8,2	17400	1654,3	8,3
11700	1180,9	8,3	14600	1422,0	8,2	17500	1662,6	8,3
11800	1189,2	8,4	14700	1430,2	8,2	17600	1670,9	8,4
11900	1197,6	8,3	14800	1438,4	8,2	17700	1679,3	8,3
12000	1205,9	8,3	14900	1446,6	8,2	17800	1687,6	8,4
12100	1214,2	8,4	15000	1454,8	8,2	17900	1696,0	8,3
12200	1222,6	8,3	15100	1463,0	8,2	18000	1704,3	8,3
12300	1230,9	8,4	15200	1471,2	8,2	18100	1712,6	8,4
12400	1239,3	8,3	15300	1479,4	8,3	18200	1721,0	8,3
12500	1247,6	8,3	15400	1487,7	8,3	18300	1729,3	8,4
12600	1255,9	8,4	15500	1496,0	8,3	18400	1737,7	8,3
12700	1264,3	8,3	15600	1504,3	8,3	18500	1746,0	8,3
12800	1272,6	8,4	15700	1512,6	8,3	18600	1754,3	
12900	1281,0	8,3	15800	1520,9	8,3			
13000	1289,3	8,4	15900	1529,2	8,3			

Berichtigungen und Ergänzungen

S. 3. Ergänze zur Überschrift: Abschnitt A.

Auf S. 46 ist die Zahl der Anmerkungen im Text in der Reihenfolge richtig, aber die Kennziffer bezw. um 1 zurückzustellen.

S. 107, Anm. 3 u. Bakhuis Roozeboom statt Bakiuis R. richtig.

S. 154ff. muß es heißen E. Jänecke statt F. Jaenecke. Der Name ist bis S. 464 einschl. unrichtigerweise mit ae gesetzt.

S. 268, Z. 11 v. o. Statt Anthoperthit soll es heißen „Antiperthit"; ergänze: (vergl. S. 277).

S. 272, Z. 2 v. u. Statt gabbroiddale Magmen schreibe gabbroidale M.

S. 283, Z. 18f. Streiche den Passus „eine Kristallart ist,".

S. 302, Anm. 2. L. H. Borgström statt unrichtig L. M. B.

S. 304, Z. 4 v. o. schreibe Ag_2S statt AgS.

Zu S. 306ff. sowie zu S. 314 vergl. die soeben erschienene Arbeit von G. W. Morey (Journ. Wash. Acad. of Sc. **12**, 1922, 219—230) und vor allem von E. T. Allen (Journ. Frankl. Inst. **193**, 1922, 29—80). Besonders die letztere Studie enthält eine eingehende Diskussion der physikalisch-chemischen Probleme der Vulkanologie, der Gasreaktionen und vor allem eine sehr vollständige Übersicht aller bisher bekannter Gasanalysen aus vulkanischen Exhalationen. Die Mitteilung von Morey beschäftigt sich insbesondere mit Löslichkeit der vulkanischen Gase im Magmenschmelzfluß und mit den bei dessen Erstarrung auftretenden Drucken. Nähere Angaben darüber bringen die demnächst im Neuen Jahrbuch erscheinenden Referate.

Zu S. 387, Anm. 1. Schreibe C. A. Seyler statt E. A. Seyer.

Su S. 412, Anm. 6. Schreibe E. Ramann statt R. R.

Zu S. 414, Anm. 1. Schreibe „Millimeter".

Zu S. 425, Z. 4 v. o. Schreibe: (wasserhaltiges Aluminiumphosphat).

Zu S. 427, Anm. 1. Ergänze: Wo. Ostwald und P. Wolski.

Zu S. 434, Z. 3 v. o.: Schreibe „vermindern" statt „vermindert".

Zu S. 434, Anm. 3: J. J. P. Valeton; desgl. S. 441, Anm. 3 und 5.

Zu S. 435, Anm. 2 s. ferner L. Milch, N. Jahrb. f. Min. Erinnerungsbd. f. Th. Liebisch, z. Zt. im Druck. Allgemeines über Plastizität der Mineralien und Gesteine L. Milch, Geol. Rundsch. **2**, 1911, 145—162 (mit Literatur-Verzeichnis).

Zu S. 435, Z. 9 v. o. Anisotropie statt Ansisotropie.

Zu S. 437, Z. 13 v. o. Schreibe: W. Mecklenburg

Zu S. 442ff. Herrn K. Spangenberg verdanke ich die freundliche Mitteilung, daß nach seinen neueren Versuchen (erscheinen demnächst im N. Jahrb. oder Centralblatt für Mineralogie; hierzu Vorbemerkung Zeitschr. f. Kryst. **56**, 1922, 432—434) Vaterit sich unzweifelhaft als eine besondere Modifikation des Calciumkarbonates erwiesen habe, die bei 100° in reinem Wasser Aragonit liefert, mit NaCl-Zusatz aber Calcit. Ferner muß nach Spangenbergs Mitteilung die Existenz von μ-$CaCO_3$ als unzweifelhaft bezeichnet werden. —

Zu S. 454, Z. 14 v. o.: Schreibe Kalisalz- statt Kalksalzablagerungen.

Anm. 2: Ergänze: H. LEHMANN, Hallesches Jahrbuch 1920, 92—182; mit einem ausgezeichnetem Literatur-Nachweis.

Zu S. 457 ff. vergleiche vor allen Dingen BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte, III, 1 (von F. A. H. SCHREINEMAKERS), Braunschweig 1911. Herrn E. JÄNECKE verdanke ich den freundlichen Hinweis, daß die vorliegende Darstellungsart des Gegenstandes, die sich auf J. H. VAN'T HOFFs Vorlesgn. über Bildg. und Spaltg. von Doppelsalzen gründet, in der Darstellungsweise nach ROOZEBOOM teilweise eine Umdeutung erfährt.

Zu S. 468, Z. 9 v. u. bemerkte Herr E. JÄNECKE freundlichst, daß wohl die Dreiecksdarstellung reziproker Gemenge manchmal vorteilhafter ist, für gewöhnlich aber die Quadratprojektion.

In dem Abschnitt S. 470—71 sei eine etwas schärfere Formulierung wiedergegeben: „Weiterhin hat es sich bei der Untersuchung herausgestellt, daß alle in den Meerwassersedimenten vorkommenden Bodenkörper mit NaCl praragenetisch verbunden auftreten können". Mit dieser Wendung ist dem Mißverständnis vorgebeugt, als werde nur von den Salzen des Systems (K_2, Mg) (Cl_2-SO_4) gesprochen, in denen eben K_2SO_4 neben NaCl als Bodenkörper nicht auftreten kann.

Zu S. 475 (vgl. Fig. 246). Die Punkte Y und R für $t = 83^0$ wurden neuerdings korrigiert (nach einer dankenswerten brieflichen Mitteilung von Herrn E. JÄNECKE; s. LEROWY, Kali 1922, 320; dem Verf. ist zur Stunde der Drucklegung dieses die diesbezügliche Arbeit noch nicht zugänglich geworden).

Zu S. 487 ff. sollte noch die wichtige Zusammenfassung von F. RINNE (Fortschr. d. Min. **6**, 1920, 101—136) Erwähnung finden, woselbst ein ausführlicher Literatur-Nachweis enthalten ist.

Zu S. 511, Z. 8 v. u. Bei der Stelle über die verschiedenen Arten der Gesteinsmetamorphose ist bedauerlicherweise eine Ungenauigkeit unterlaufen, auf die mich freundlichster Weise Herr MILCH aufmerksam gemacht hat. Nach dessen Studien über die Regionalmetamorphose (N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. **9**, 1894, 101—128 u. ferner: L. MILCH in W. SALOMON, Grundzüge der Geologie, 1922, S. 267—327; bes. S. 297 ff. u. 325; Geol. Rundschau **1**, 1910, 36 ff.) ist vielmehr wohl zu unterscheiden zwischen einer Belastungs- und einer Dislokationsmetamorphose. Bei der ersteren können auch vollkommen ungestörte Schichten allein durch den Druck der auf ihnen ruhenden Gesteine und die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung (wobei die Anwesenheit überhitzten Wassers besonders wichtig erscheinen muß) metamorphosiert werden. Hierdurch sind eben die Bedingungen zur Ausbildung größerer Kristalle gegeben, so daß „echte Gneise" und „kristalline Schiefer" entstehen können. Die Ubiquität einer solchen Belastungsmetamorphose bei alten Gesteinskomplexen erklärt die Verbreitung des „kristallinen Grundgebirges". Andererseits kann der Belastungs-Metamorphismus bei steilgestellten Schichten sehr gleichmäßige Transversalschieferung ausbilden.

Bei der Dislokationsmetamorphose dagegen sind orogenetische Vorgänge, also insbesondere Faltungen zum Zustandekommen entsprechender Gesteine notwendig. Diese Bedingungen sind einer Ausscheidung größerer Mineralbildungen wenig günstig; so beobachtet man bei stark dislokationsmetamorphen Wirkungen, z. B. in den Resten ausgewalzter Mittelschenkel, nicht die Entstehung von Gneisen, sondern im Gegenteil dünnblättriger glimmerreicher Schiefer. Besonders charakteristisch in solchen sehr stark gestörten Bildungsbedingungen ist das Auftreten der Sprödglimmer.

Zahllose Übergänge zwischen beiden Extremen des Druckmetamorphismus zeigen die Faltengebirge. Die definitive Stellung, welche ein Gesteinsteil erhält, ist darum von bestimmendem Einfluß auf seine Ausbildungsform. Während in Mittelschenkeln der Falten starker Zug und Bewegungen, Zerreißungen, Auswalzungen stattfinden, ist der Muldenkern durch die Last des gesamten Gewölbes den Verhältnissen des reinen Belastungsmetamorphismus genähert. Dislokationsmetamorphismus und Belastungsmetamorphismus können auch Hand in Hand gehen mit einer Durchdringung mit eruptivem Material, so daß auch Injektion und Mischgesteinsbildung sich den gleichen Begriffen unterordnen und den Übergang zur Kontaktmetamorphose vermitteln.

Zu S. 511, Z. 9 v. u. Die durch Temperaturerhöhung bewirkte Metamorphose möchte L. Milch (Grundz. d. Geol. S. 288) als Thermometamorphose nur dann bezeichnen, wenn die Sammelkristallisation und Kornvergrößerung in erster Linie gemeint ist. Reine Hitzewirkung bezeichnet er als kaustische, Kontaktmineral-Neubildung oder Umkristallisation ohne Stoffzufuhr als kalorische, ebensolche mit Stoffzufuhr in das Nebengestein als additive Kontaktmetamorphose.

Sachregister

A.

Aa-Lava 311.
Abbau durch Entwässerung 287, 398.
— kristallographisch-chemischer 287, 398, 400, 406, 508.
— — durch Auflösung 441 f.
Abbinden hydraulischer Substanzen 426 f., 483
Abkühlungskurve 12, 30, 60, 80, 92
Abpressung von Laugen im Salzgebirge 494 ff.
Abschreckungsmethode 9, 269
—, hydrothermale 372
Absorption von Gasen in Metallschmelzen 311
— — H_2 in Kieselglas 313
— — Gasen in Zeolithen 400
Accessorische Bestandteile 43, 162, 305, 326, 336
Ackerboden 406, 425
Adiabatische Expansion 310
Adsorption 29, 407, 424 ff., 432 ff., 435, 438 f., 509
— und Wachstum 431 ff.
Adsorptionsfähigkeit 420, 427, 433
Adsorptionsgeschwindigkeit 424, 435, 439
Adsorptionsisotherme 424, 433
Adsorptionsverbindungen, kolloide 398, 406, 425
Adsorptionstheorie der Kristallisation 432 f.
Adsorptionskraft s. Kristallisationskraft 437
Affinität 71, 81, 447, 448
Aggressive Kohlensäure 412
Alauntypus von Doppelsalzen 459 f., 503
Albitisierung 527, 541
Altern eines Geles 423
Altersfolge der Mineralien in Schiefergesteinen 536
Amorphe Zustände 405, 422
Analytische Methode 454
— — Statistik polynärer Systeme 158, 278 ff.
Anamorphe Umbildung 511
Anchieutektische Gesteine 97, 276
Anchimonomineralische Gesteine 98
Änderung der freien Energie 81, 544
— — Gesamtenergie 82
Anisotrope Gele 425
Anlagerungstheorie der Ausflockung von Gelen 421
Anomale Atomverteilung 105
— Flüssigkeiten 36
— Mischkristalle 102, 104, 110, 294
— Molekülverteilung in festen Lösungen 105
Anpassungsstruktur 538
Anwachspyramiden 104
Apomagmatische Kontaktmetamorphose 512
— Paragenesen 394
Apophysen 327, 514, 530
Äquivalente im Basenaustausch 401, 406, 407
Arbeit, maximale 81
Asbestartige Aggregate 437
Assimilation von Kalkgesteinen 302, 360, 525 ff.
Assoziation in Lösungen 86
Assoziierte Flüssigkeiten 36
Aszendente Lösungen 394
Atmosphärilien, chemische Wirkung 409 ff., 413, 427
Atomistik von Umwandlungen in Mischkristallen 116
Atomwärme 75, 79
Attraktionsfelder, chemische 102
Ätzfiguren 439
Auflösung der Kristalle 430 ff., 438 ff.
Auflösungsgeschwindigkeit 438 ff.
Auftriebsmethode 47
Ausdehnung, lineare 60, 166
—, thermische der Gesteine 408
Ausflockung durch Neutralisation 418, 421, 427

Ausflußgeschwindigkeit 534, 539
Ausgehendes von Erzlagerstätten 427
Ausscheidungsfolge 97
Ausscheidungssedimente 430
Ausströmungsgeschwindigkeit (von vulkan. Gasen) 314
Austauschreaktionen 402ff.

B.

Bänderung von Feuersteinen 428
Barrentheorie 453
Basaltisch-gabbroidales Magma 272
Basenaustausch in Zeolithen 401, 403ff.
Batholithe 530
Baueritisierung 413
Belastungsmetamorphose 529f., 533, 537, 541ff., 544, 549
Biegungsfestigkeit 435
Bildungsform von Gelen 420
Bildungswärme 71, 94
Binodalkurve 147
Bischofit-Zone der primären Kalisalzlager 489ff., 493, 495
Bläschenmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung 36f.
Blaufärbung des Steinsalzes 510
Bleichung dunklen Glimmers 412
Bodenkörper 88, 402ff., 454, 455, 463, 464, 465, 483, 485
Bodenkunde 409
Bodentypen 413
Borat-Seen und -Lagerstätten 499
Brachyseismische Erschütterungen 268
BRAUNsches Gesetz 391
Braunkohlenlager und Kaolinbildung 413
Bromgehalt des Carnallits, örtliche Verteilung 501f.
BROWNsche Bewegung 416
Bruchlose Umformung 538ff., 542

C.

Carnallittypus von Doppelsalzen 459f., 481
Carnallitzone der Kalisalze 489ff., 495
Chalkographie 364
Chemische Konstanten 84, 523
— Variationsbreite 529
— Verwitterung 410ff.
Chloritisierung 413

D.

Dampfdrucke verschiedener Modifikationen 52, 455
Dampfdrucke wasserhaltiger Mischkristalle 111
— der Zeolithe und Hydrate 396ff.
Dampfdruckbestimmungen 455f.
Dampfdruckkurven 332ff., 396ff.
Dampfspannungsgleichgewichte bei Zeolithen 396ff.
DAUBRÉEscher Kapillaritätsversuch 516
DEACON-Prozeß 321
Deformation 531ff., 535ff.
— der Moleküle in Mischkristallen 263, 270
Deformations-Kristallisationsschieferung 540
Denudation 307
Destillation 337ff., 342
—, fraktionierte 338
Destillationstendenz 306, 326
Destillationsvorgänge bei magmatischer Differentiation 45, 328
Deszendente Salze 492
Diagenese 392, 423, 445
Dialyse 417
Dichte von Mischkristallen 110
Dichteänderung in der Nähe von Umwandlungen 59
Dichtemessung bei hohen Temperaturen 46ff.
Dielektrische Erscheinungen 42
Differentialtensimeter 455f.
Differentiation, magmatische 42, 44ff., 326, 359
—, batholithische 530
— durch Entmischung 119
— — Destillation 326
Differentielle Bewegung 537ff.
Differenzenkurven 60
Diffusion 32ff., 44, 313, 514ff.
— im festen Zustande 104f., 515, 516, 536
— in Gelen 427ff.
— und Wachstum 431f.
— — Auflösung 438ff.
Diffusionsgeschwindigkeit 34, 312, 417, 432, 438, 515
Diffusionskoeffizient 34, 44, 438, 515
Dilatometer 61, 455, 504
Dimorphie 49, 365ff.
Dioritisches (augitdiorisches) Magma 272
Dislokationsbreccien 538
Dislokationsdruck 538
Dislokationsmetamorphose 511ff., 529ff., 536ff., 541, 549
Dispersionsmittel 414, 419
Dispersitätsgrad 414ff., 425
— und Farbe 416f.

Dispersoide (disperse Systeme) 414 ff.
Dissoziation in Lösungen 86
—, elektrolytische des Wassers 330, 382
— schmelzender Verbindungen 93 f.
Dissoziation, thermische, von Karbonaten usw. 301, 349, 360, 517 ff.
—, —, — Gasen 317 f.
—, —, — Wasser 330
—, —, — Sulfiden 366, 377 f.
Dissoziationsdruck 517 ff.
Dissoziationsgrad 317, 382 f.
Dissoziationskonstante und Stärke der Kohlensäure 411
Dissoziationswärme 523
Doppelmoleküle 86
Doppelsalze 156, 358, 360, 459 ff.
Doppelt-ternäre Systeme 472
Doppelter Umsatz 459
Drahtmethode der Eichung von Thermoelementen 15
Dreiecksprojektion ternärer Systeme 121 ff.
— für reziproke Salzpaare 468 ff., 549
Dreiphasendreiecke 144
Dreiphasenflächen 342, 353
Dreiphasenlinien 334, 341, 345, 349 f.
Dreiphasenpunkte 64
Dreistoffsysteme 121 ff.
— mit flüchtigen Komponenten 339 ff., 351 f.
Druck, allseitiger (hydrostatischer) 22, 529 ff.
—, Einfluß auf die Schmelztemperatur 22 ff.
—, — — das Kristallisationsvermögen 31
—, — — die innere Reibung 33
—, — — — isomorphe Mischbarkeit 114
—, — — — Salzmetamorphose 493, 496 f.
—, einseitiger (Streß) 511, 529 ff., 531 ff., 535 ff., 540 f.
—, osmotischer 34
Druckentlastung und Mineralbildung 323
Druckmaximum der Schmelzkurve 25
— — Gleichgewichtskurve fest-flüssig-dampfförmig 334 f., 336, 342, 349 f.
Druckmetamorphose 511 f., 529 ff.
Drucköfen 21, 23
Dunkelfeldbeleuchtung 416
Durchgasung 515
Durchsinterung 428
Durchtränkung der Salzlagerstätten 493
Dynamometamorphose 511 f., 529 ff.
Dystektikum 117

E.

Egalisierung der Kristallkörner 517.
Eichung von Thermoelementen 15
Eigenbewegung der Porphyroblasten 541
Einschlüsse in magmatischen Mineralien 309, 328, 336, 348
—, kontaktmetamorphe, in Eruptivgesteinen 378
Einschmelzung 263, 526
Einstoffsysteme 332
Eiserner Hut 427
Elastizitätsgrenze 532, 533, 535
Elektrische Ladung kolloiddisperser Teilchen 417 ff.
Elektrolytische Oxydation von Erzen 394
— Zersetzung von Steinsalz 510
Elektrophorese 418, 421
Emulsionen 414 ff., 419
Emulsionsartiger Zustand entmischter flüssiger Phasen 120, 214
Emulsoide 414 ff., 419
Enantiotropie 50, 53, 365
Endlaugen der Meerwassersalze 468, 502
Endogene Kontaktmetamorphose 525
Endotherme Absorption 313
— Verbindungen 72
Energie, freie 81, 544
—, potentielle 532, 541, 543
Entgasung von Schmelzen und Kristallisation 337
Entglasung 29, 47, 537
Entmischung fester Phasen 117 f., 140, 267 f.
— flüssiger Phasen 119, 147, 305
— — — im unterkühlten Zustande 120, 215
Entmischungskurve 119
Entmischungsdispersoide 414, 416
Entwässerung der Gele und Zeolithe und optische Eigenschaften 397 ff., 422 f.
Entwässerungskurven 398, 422 f.
Eozoon-Struktur 428, 522
Epigene (nachmagmatische) Bildungen 327
Epigenetische Assoziationen 393
Erhitzungskurve 11, 60, 92
Erhitzungsmikroskop 59
Erstarrungskurve 87
Erweichungsintervall 27
Erzbildung aus kolloidaler Lösung 426
Erzgänge 332, 355, 362, 393, 437
Erzlagerstätten 306, 365, 393 f., 403, 426, 427, 429, 452, 511, 528
Erzschläuche 428
Erzuntersuchung, mikroskopische 364

Eutektikum, binäres 88ff., 456
—, quaternäres 151
—, quinäres 158
—, ternäres 123, 133
—, seine genetische Bedeutung 96ff.
Eutektische Haltezeiten 93
— Linie in ternären Systemen mit Mischkristallen 135, 273
— — — quaternären Systemen 151
— Struktur 98
Eutektoid 117
Eutropische Reihen 100
Exogene Kontaktmetamorphose 525
Exotherme Verbindungen 72

F.

Faltenpunkte 351, 353
Faltenpunktsfläche 351
Faltenpunktskurve 340, 343, 351
FARADAYsches Gesetz 38f.
Farbe und Dispersitätsgrad 416f.
Farbpigmente, allochromatische 414, 416
Farbstoffe, Adsorption der 425, 433, 436
Färbungsintensität kolloidaler Lösungen 416
FEDOROW-WRIGHTsche optische Methoden 160
Feldergrenzen im ternären Schema 123, 458, 487
Ferromagnetismus 62
—, Änderung bei Umwandlungen in Mischkristallen 117
Feste Lösungen 100, 396ff., 398, 420
Fetzenstruktur des erhitzten Kamazits 213
Filtriervorrichtung in Bomben zur Hydrothermalsynthese 374, 375
Fließen durch Hohlräume 514
— einer kristallinen Phase 531ff., 535ff.
Flüchtige Komponenten 332ff., 514
Flüchtigkeit 326
Fluidalstruktur von Gesteinsgläsern usw. 514, 537
Fluide Zustände 327, 342, 346, 354, 376, 527f.
Fluidität 32, 330
„Flüssige Kristalle" 434, 533, 540
Flüssigkeitseinschlüsse, mit Libellen usw. 348, 415, 507, 510
Flußmittel 60, 109, 267, 327
Forcierte Zustände 533
Fumarolen 308, 309, 321, 325
Fünfphasenkurven 157
Fünfsalzpunkt 478
Fünfstoffsystem 157f., 470, 478

G.

Gabelung, steigende, in ternären Systemen 133, 465
—, sinkende 133
Gallerten 415ff.
Galvanometer 16
Gangmineralien 384ff.
Gasausströmungen, vulkanische 306, 548
Gase des Magmas 306, 548
— in Salzlagerstätten 509f.
Gaseinschlüsse in Mineralien 336, 415
Gasentwicklung beim Glühen natürlicher Mineralien und Gesteine 47, 308
Gasgehalt der Mineralien u. Gesteine 306, 308
Gasgleichgewichte 314ff., 548
— mit festen Stoffen 322
Gefrieren des Wassers, sprengende Wirkung 65, 408f.
Gefrierpunktserniedrigung, molekulare 85
Gel-Zustand 406, 415ff., 419, 422ff.
Geobare Tiefenstufe 71, 523f.
Geologisches Thermometer 68, 166, 194, 239, 266, 365, 477, 497, 498
Geothermische Metamorphose 492, 494
— Tiefenstufe 71, 523f.
Gesättigte Lösungen 432
Gläser, Definition 27, 313
„Glashauswirkung" 492
Gleichgewicht und freie Energie 81
Gleichgewichte, falsche 190, 497
—, heterogene 3, 402, 513, 543
—, homogene 3
—, Verschiebung des 6, 319, 320, 390
—, inner-molekulares 56f., 399, 533
—, bewegliches 319
—, monovariantes 6, 334
—, elektroneutrales 455ff.
Gleichgewichtsdiagramm 91
Gleichgewichtskonstanten 316ff., 389
Gleichionige Salze 457f.
Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON 23ff., 63, 84, 88
Gleitebenen 532
Gletschereis 517, 532
Glutwolken (nuées ardentes) 415
Grenzflächen 151, 465
Grenzkurven 151, 465
Grenzschichten 432
„Grünstein"-Bildung 413

H.

Haltbarkeit 477
Haltepunkt 11, 60
Hämatitentmischung der Feldspäte 275
Haplobasaltische Gemenge 273
Haplodioritische Gemenge 273f.
Härte von Mischkristallen 109f.
Hartsalz- und Hauptsalz-Zone der metamorphen Salze 459f.
Hebelbeziehung 91
Heizbäder 61
Hemmende Wirkung von Lösungsgenossen auf das Wachstum 433
HENRYsches Gesetz der Absorption 313, 332, 424, 433
HERAEUS-Ofen 20, 311
HESSsches Gesetz 72, 75, 76
Hiatus der Mineralbildung in porphyrischen Gesteinen 98
Hochofenprozesse 525
Hohlräume in gepreßtem Gestein 535
Homoisochemite 427
Homöomere Modifikationen 51
Homöotrope Zwangszustände 533, 540
Hydrate 455ff.
Hydratationsstufen der Zeolithe 397ff.
Hydrogele 415ff., 422f.
Hydrolyse 382f., 388, 401, 403, 405, 409ff., 412, 509
Hydrophile Sole 419
Hydrophobe Sole 419
Hydrosole 415ff.
Hydrothermale Abschreckungsmethode 372
— Mineralbildung 326ff., 348, 359, 380, 389, 393, 413, 428, 510, 528
— Synthese 371ff., 376ff., 404, 412, 499
Hydrothermalmetamorphose der Kalisalze 493
Hysteresis 29, 56, 57, 399, 422f.

I.

Ideale physikalische Lösungen 263
Imbibition 420, 422
Impfen 31, 431
Impfschwelle 31
Impfwirkung isomorpher Stoffe 102, 110
Indifferenzpunkte ternärer Mischkristalle 142
Indikatoren 382
Injektion 14, 550
Injektionsgneise 530
Inkongruent lösliche Doppelsalze 460f.
Inkongruente Feldergrenze 458, 463f., 469
Inkongruente Lösungen 465
— ternäre Grenzkurve 131
Inkongruenz binärer Verbindungen 95, 456, 482, 483, 495f.
— — Schmelzen 106
— ternärer Schmelzen 128
— mehrfache, in quaternären Systemen 151
— — — polynären Systemen 157
Innere Reibung 32f., 39
Insolation 408
Integrator zur Auswertung von A-U-Diagrammen 82
Intratellurische Metamorphose 527
Invariante quaternäre Punkte 151
Ionenbeweglichkeit 39
Ionendiffusion 407
Ionenleitung 38
Ionenprodukt 380
Ionenraumgitter 41
Iridium, Schmelzpunkt 19
Iridiumdampf 14
Irreversible Kolloide 420
— Umwandlungen 50
— Eigenschaftsänderungen in forcierten Metallen 533
Isobaren 345, 346, 347, 373
Isobares Sieden (Destillation) 337ff.
Isodimorphie 111, 368, 369
Isoelektrischer Punkt 421
Isomere 298
Isomorphe Schichtung 104, 263
— Verwachsung 110
Isomorphie 99ff., 262
Isopolymorphie 111ff.
Isothermen 124, 128, 137f., 152, 347, 373, 457, 458, 462f., 465
Isothermenflächen 152
Isotrimorphie 113, 500, 503
Isotypie 101

J.

„Jahresringe" der Kalisalzlager 483
Juvenile Wässer 378

K.

Kainitzone der Kalisalze 489ff., 495
Kalimagnesiasulfatzone der primären Kalisalze 489, 495
Kalorie 71
Kalorimeter 73
Kalorimetrische Bombe 73, 74
Kaltbearbeitung und Löslichkeit 392, 543

Kaltreckung der Metalle usw. 518, 532ff., 535ff.
Kaolinisierung 412f.
Kapillare Steighöhe 36
Kapillarität 514, 516, 531
— und Gel-Entwässerung 423
Kapillarkräfte 437, 441
Kaskaden-Prinzip 20
Kataklase 538, 540f.
Katalysatoren der Umwandlung 55
Katalytische Wirkung der Mineralisatoren 326
Katamorphe Umwandlung der Gesteine 510f.
Kationenaustausch an Mineraloberflächen 394
Kernbildung 430ff.
Kernzahl 28, 29ff., 93, 99, 327, 430f., 533f.
Kieseritzone des metamorphen Salzgebirges 495ff.
Kinetik heterogener Systeme 431
Kluftbildungen 394
Knetgesteine s. Mylonite 536
Knistersalz 510
Koagulation 415ff., 418, 420, 421
Kolloide 375, 383, 384, 401, 406, 409, 413ff.
Kolloide Lösungen 414ff.
Kolloidmineralogie 408ff., 414ff.
Komplex mehrerer Phasen 91
Komplexbildung 39
Komplexe Ionen 43, 381, 383
— Verbindungen 327
Komponenten 4
Kondensationskurve 337ff.
Kondensierte Systeme 81
Kongruente Auflösung 449
— Lösungen 465
— Teilsysteme 134
— ternäre Grenzkurve 131
Kongruenz binärer Verbindungen 93, 456
Konjugationslinien 130, 138, 334
Konjunktion und ternäre sinkende Gabelung 133
Konkretionäre Bildungen 428, 437, 498
Konstantan 13
Konstitition von Silikaten 401
Konstitutionsformeln der Lamprite 325
Konstitutionswasser 286f.
Kontaktdruckmetamorphose 511ff.
Kontakthof 513
Kontaktmetamorphose 358, 359, 378, 429, 511ff., 550
— additive 550
—, endogene 360, 525
Kontaktmetamorphose, exogene 525
— kalorische, kaustische 550
Kontaktmineralien 327
Kontaktpneumatolyse 302, 303, 511, 512, 515, 527f.
Konvektion und Konvektionsströmung 44 439, 514, 515
Konvergenzerscheinungen 405
Konzentration 4, 315
Konzentrationsketten 42, 382f.
Konzentrisch-schalige Strukturen 427
Koordinationstheorie 327
KOPPsches Gesetz 79
Korallenriffe 451
Korngröße in Tiefengesteinen 99
—, Einfluß auf Umwandlungstemperatur 366
—, — — Löslichkeit 392, 441
—, — — Reaktionsgeschwindigkeit 392
— und Egalisierung 517
— und Verlagerungsgrad 533f.
Kornvergrößerung 425, 516f., 550
Korrosion von Einsprenglingen 89, 132
Kreislauf in der Lithosphäre 409
Kreuzschema 122, 131, 462, 497
Kristallgruppe 58
Kristalline quellbare Substanzen 420
— Schiefer 494, 513, 528ff., 535ff., 549
„Kristallines Grundgebirge“ 549
Kristallisation durch Verdunstung 453ff.
—, direkte 455
—, einheitliche 105, 136
—, fraktionierte 45, 104, 105, 136, 242
Kristallisationsbahn 124, 136, 467ff., 472, 487
Kristallisationsdifferentiation 45, 242, 273
Kristallisationsendpunkt 457, 463, 470
Kristallisationsfähigkeit 28
Kristallisationsgeschwindigkeit 28f., 327, 430, 434
Kristallisationshof 439
Kristallisationskraft 436ff., 540, 544
Kristallisationsraum in Vierstoffsystemen 151, 465
Kristallisationsschieferung 539f.
Kristallisationsstreckung 540
Kristallisationsvermögen und Druck 31
Kristallisationswärme 30, 72, 336
Kristallite 31
Kristallkern-Bildung 28
Kristalloblasten 543
Kristalloblastese 538
Kristalloblastische Reihe 536, 544f.
— Struktur 536

Kristallographisch-chemischer Abbau 398, 400
Kristalltrachten 434, 435f.
Kristallwachstumsformen, verrundete, ellipsoidische 30f., 434
Kristallwasser 286f.
Kristallzucht 435
Kritische Endpunkte, Endpunktskurven 352, 353, 354, 373
— Entmischungstemperatur 118
— Erscheinungen 307, 328, 337, 342ff., 347, 348, 351f., 353f.
— Fläche 351f.
— Kurve 341, 343, 344f., 349, 350, 352
— Mischpunkte 140, 145, 305
Kritischer Punkt 329, 333, 343, 348, 373, 528
Kryohydrate 409, 456, 461, 466
Kryptolofen 22
Kugelstapel und Gitterumstehung 56
Kupferkalorimeter nach NERNST-LINDEMANN 77, 79
Kurventriaden bei ternären Mischungslücken 144
Kurzschlußofen 19, 22

L.

Labile Zustände 431
Lakustre Ausscheidungen 499
Langbeinitzone des metamorphen Salzgebirges 495f.
Lateritisierung 412f.
Leitelemente 354
Leitfähigkeit, elektrische 37ff., 382ff.
—, von metallischen Mischkristallen 109
— von Permutiten 407
Leitung, elektrolytische 37ff.
—, — von festen Körpern 41
Lichtbogenofen 22
Liquation 119
Lit-par-lit-Strukturen 530
Lithosphäre, mittlere Zusammensetzung 161f.
Loeweitzone des metamorphen Salzgebirges 495f.
Löslichkeit 380ff., 388ff., 392, 445f., 540, 542
— von Gasen in Schmelzen 311ff., 547
— — Stoffen im Umwandlungspunkte 61
Löslichkeitsbestimmung 382f., 455
Löslichkeitserhöhung 458
Löslichkeitskurve 87, 106, 331
Löslichkeitsprodukt 380ff., 388, 402, 446
Löslichkeitsunterschiede verschiedener Kristallflächen 440
Löslichkeitsverminderung 457
Lösungsgenossen 173, 235, 412, 433, 442, 443, 476, 485
Lösungsgeschwindigkeit 494
Lösungskörper 440, 441
Lösungstension 392
Lösungswärme 73, 389
— differentielle (letzte, fiktive) 389
— integrale 389
Lückenhafte Mischkristallbildung 106ff.
LUDWIG-SORETsches Phänomen 44
LUZIsche Graphitprobe 179
Lyophile Sole 419
Lyophobe Sole 419

M.

Manganin 23
Marine Boratlager 499
Marmorisierung 516f.
MARQUARDTsche Masse 19
Massenisomorphismus 100, 271, 289
Massenwirkungsgesetz 86, 314f., 321, 380, 402, 406
Maxima der Ausscheidungskurven 94, 103, 456
— verdecktes 96, 128, 456
— der eutektischen Linie 136
— von ternären Mischkristallen 142
Mehrstoffsysteme 157ff.
MEIGENsche Reaktion 442ff.
Meldometer nach JOLY 94
Meniskus bei kritischen Erscheinungen 347
Metall-Legierungen, kolloide 417
Metallmikroskopie 364
Metallnebel 416
Metallographie 360, 364
Metamorpher Cyclus 409
Metamorphose der Gesteine 403, 477, 487ff., 490ff., 510ff., 549f.
Metasomatische Bildungen 394, 403, 450, 451, 452, 492, 498, 511, 527, 528
Metastabile Zustände 431, 448
Metathese 477
Methode, deduktiv-analytische 2
—, induktiv-experimentelle 2
—, analytische 454
—, synthetische 455
Mikropoikilitische Strukturen 228
Mikroseismische Erschütterungen 268
Mikroskopöfen 20

Mineralisation 541
Mineralisatoren, magmatische 43, 326, 328, 330
Mineralneubildungen in metamorphem Gestein 521ff., 531ff., 534, 537ff., 542ff., 550
— im Druckschatten von Pseudo-Einsprenglingen 531
Mineralwässer 355, 380
Minima auf Ausscheidungskurven 103
— — der eutektischen Linie 136
— — — ternären Erstarrungskurve von Mischkristallen 136
Minimale Bildungstemperatur 497, 504, 506
Mischkristalle 85, 99ff., 432
—, anomale 102, 110
—, ternäre 141ff.
—, Bildung aus Dampfphase 325, 350
— aus Zeolithen 398
Mischungslücke, ternäre 143
Mischungsräume (polynäre) 278ff.
MITSCHERLICHs Postulat der Isomorphie 99
„Mitreißen" von Edelmetallen 394
Mittelkurven in ternären Diagrammen 130
„Mobile" Phasen 513
Modifikationen 48ff., 164
Modifikationskurve 126
Molekulardispersoide 414
Molekularvolumen 543f.
Molekularwärme 75, 79, 447f.
Monomolekulare Flüssigkeiten 36
Monotropie 50ff., 365, 367
Moore und Moorböden 413
Morphotropie 101
Mörtelstruktur 538, 542
Mylonite 536

N.

Nebel 415
Nebenvalenzen 405
Neutrale Kurven 25
NIEDERSTEDTsche Reaktion 443
Normale Flüssigkeiten 36, 330
Normierte Metalle zu Eichzwecken 15
N-Stoffsysteme 157

O.

Oberflächenenergie, molekulare 35, 539f., 541
Oberflächenmetamorphose 494
Oberflächenspannung 35, 392, 424, 434f., 436, 441
Opalescierende Quarze 417
Ophitisches Gefüge 97
Oppositionslage und ternäre steigende Gabelung 133
Optimums-Konzentration der Ausflockung 418
Optische Anomalie von Mischkristallen 110f.
Optisch leere Lösungen 416
Orthogonale Projektion 472
Orientierte Einlagerungen 506
Orogenetische Verschiebungen 511, 529ff.
Osmotischer Druck von Solen 417
Oxydationszone von Erzlagerstätten 427

P.

P-Q-Typus von Gleichgewichtsdiagrammen 337, 345ff., 353, 373
Paragenesen 160, 359, 379, 393f., 471, 473, 477ff., 482, 491, 497, 524
—, falsche 497
Parallelstruktur kristalliner Schiefer 537ff.
Parallelverwachsung 102
„Paramorphe" Bildungen von kristallinen Schiefern 529
Paramorphosen 69, 283, 446
Partialdruck 315, 324, 411, 445f.
Passivierter Zustand des Eisens 394
Pedologie = Bodenkunde 409
Pegmatitische Magmenerstarrung 70, 326ff.
Peltiereffekt in Mischkristallen 110
Peptisation 420, 421
Perimagmatische Paragenesen 394
— Kontaktmetamorphose 512, 513
Pflockstruktur (bei Melilith) 305
Phasen 3
—, disperse 414ff.
Phasenregel 5, 463, 464, 513
— und Mineralbestand 6, 513
Physikalische Verwitterung 408
Piëzokristallisation 537
Plastizität 424, 435, 493, 532, 538, 548
Pneumatolyse 306, 329, 352, 354, 355, 356, 357, 362, 412, 413, 507, 525, 526ff.
Podsolböden 413
Polarisation, galvanische 41f.
Polymerisation 86, 388
Polymetamorphe Schiefer 537
Polymorphie 49
Polynäre Komplexe 157, 295
— Mineralien 277ff.
Polysymmetrie 190, 225
Polytope 157
Porphyroblasten 541ff., 543

Posthume Bildungen 492ff.
Potential, thermodynamisches 5, 23, 49f., 52, 107, 532
Potentiometer 16f.
Pressen für hohe Drucke 535
Primäre Kristallisation der Meerwassersalze 487ff.
— — von Calciumkarbonat 520
— Parallelstruktur 537
Prinzip von LECHATELIER 6, 530
— — BERTHELOT 544
Profil des Brom- und NH_4-Gehaltes in Kalisalzen 501, 502
Projektion quaternärer Tetraëderdiagramme 149f.
Propylitisierung 413
Protoblastese 538
Protoklase 538
Pseudo-Einsprenglinge in kristallinen Schiefern 531
Pseudomonotropie 54, 367
Pseudomorphose durch Abbau 400
Pseudosysteme 4, 57, 399
Pyrochemische Ketten 43
Pyrognomische Mineralien 30
Pyrohydatogene Mineralbildung 326ff., 348, 359ff.
Pyrometamorphose 301, 303, 527
Pyrometer, optische 18

Q.

Quadrupelpunkte 132, 144, 334, 337
Quarzgefügeregel 539, 541
Quasihydrate von Zeolithen 399
Quaternäre Koordination 148
— Systeme 148ff.
— Verbindungen 152
— Isothermen 152
Quellung 420

R.

Racemkörper 172
Racemisierende Katalysatoren 173
Radioaktive Substanz (Elemente) 308, 313, 425, 510
Randzonen von Magmengesteinen 45
Rauch 415
Raumdiagramme für Zweistoffsysteme mit flüchtigen Komponenten 339ff., 346, 347, 350
Raumdiagramme für ternäre Systeme 121, 125ff.
Raumgitter isomorpher Mischungen 111
— von Zeolithen im Abbau 398
— polymorpher Modifikationen 51, 56
— und Wachstum 435
Reaction rims (Reaktionsränder, -zonen) 44, 515
Reaktionen im festen Zustande 114ff., 522, 536
Reaktionsgeschwindigkeit 314ff., 321, 392
Reaktionsprinzip für Resorptionen 258
Reaktionswärme 71ff., 81, 319
Reduktion von Sulfiden zu Metall 525
Regel von RICHARZ 76
— — VAN'T HOFF und THOMSEN 79
— — ROSENBUSCH 97
— — KONOWALOW 105, 116, 135, 338
— — SCHREINEMAKERS 135, 140
— — GLADSTONE 168
— — NERNST 381, 457
— — NOYES 381, 458
— — COEHN 4, 17, 42
— — TRENER 589
Regelation 534
Regionalmetamorphose 303, 529ff., 541, 549
Reibung, innere 32, 326, 419
Reibungskoeffizient 33
Rekristallisation 517, 532ff., 542
Rekristallisationsgeschwindigkeit 533
Rekurrenz 127, 132, 160
Reliktsalze 495
Resistenzgrenzen bei metallischen Mischkristallen 111, 515, 543
Resorption von Einsprenglingen 89, 96, 127, 160, 228, 259
Restlauge 468, 502
Restmethode 137f.
Retrograde Siedeerscheinungen 336, 339
Retromorphosen 494
Reversible Kolloide 420
— Umwandlungen 50
Rezidive Kieseritbildung 493
Reziproke Salzpaare 153ff., 402ff., 459, 464ff., 528
Rohhumusverwitterung des Feldspats 413
Röntgenogramme von Mischkristallen 111
— — entwässerten Zeolithen 398, 399
— — kolloiden Eiweißkörpern 424
— — Kolloidsolen 420, 425
ROSEsches Metall 124
Rückläufige Löslichkeitskurven 337
— Reaktionen 492, 493
Rührgeschwindigkeit 432, 439

Rührvorrichtungen 22, 312
Rutilentmischung der Glimmer 287
Rythmische Ausscheidungen in magmatischen Mineralien 336
— Füllungen in Gelen 428
— Struktur in Konkretionen 498
— Diffusionsstrukturen 514
Lagerung in kristallinen Schiefern 537 ff.

S.

Salzauftrieb 492
Salzhüte 477, 490, 492, 494, 498
Salzlagerstätten 453 ff., 469, 487 ff.
Salzmetamorphose (-metathese) 479, 487 ff., 490 ff., 492 ff., 502
Salzseen 453, 457, 491 f.
Sammelkristallisation 99, 213, 325, 536, 550
Sanduhrstrukturen 104
Sattelpunkte in ternären Mischkristallsystemen 142, 360
Sättigungskoeffizient 331
Säuregrad und Mineralbildung 377 ff.
Saussuritisierung 412
Schäume 415
Schemata der Paragenesen 478, 482, 498
Scherflächen 533
Schichtung von Salzlagerstätten 453
Schieferung 533 ff., 536 ff.
Schieferige Laven 537
„Schlackige" Magnetitknollen 525
Schmelze, inkongruente und kongruente 106 f.
Schmelzung der primären Meerwassersalze 492 ff.
Schmelzversuche an Kalisalzen 495 ff.
Schmelzkurve 24
„Schmelzkurve" = kongruente Feldergrenze 131
Schmelzpunkt 7 ff.
—, Bestimmung nach der statischen (Abschreckungs-) Methode 9, 94
—, — — — optischen Methode 9 f.
—, direkte Methode 12
—, dynamische Methode 10
—, thermische Methode 10 f., 94, 92
—, Änderung mit dem Druck 22 ff., 531 ff.
—, Erniedrigung 43, 85 f., 531 ff.
— verschiedener Modifikationen 53 f.
Schmelzpunktserniedrigung 85, 93
— durch einseitigen Druck 531 ff., 534
Schmelzwärme 75, 79 f., 532
Schrumpfung 422, 424
Schutzkolloide 421
Schwellenwert der Ausflockung 421
— — Umwandlung 56
Schwellenzone der Ausflockung 421
Schwerkraft, Einfluß auf die magmatische Differentiation 44 f., 453
Schwerpunktsbeziehung 90 f., 106, 121 f., 151, 458, 469, 472
Schwingungszahl der Atome 83
Sedimentäre Mineralbildung 430 ff.
Sedimente im metamorphen Cyclus 510 ff.
Seitenkurven in ternären Diagrammen 130
Sekundäre Anreicherungen 394
Selektive Adsorption 424 f.
Seltene Erden und Elemente 162
Sericitisierung 412 f.
Serpentinisierung 394, 413
Sextupelpunkte 465 f.
Siedekure 337 ff.
Siedepunkt 336, 337, 341
Siedepunktsmaximum 338
—minimum 338
Silificierungsstufen 45, 230, 359
Silundumofen 22, 311
Skapolithisierung 527
SMITS' Theorie der Allotropie 57 f., 399
Sol-Zustand 415 ff.
Solfataren 308
Sonnenwärme 492
Sorption s. Adsorption 424
Spannungsdoppelbrechung der Gele 420, 422
Spezifische Entropie 532
— Wärme 75 ff.
— —, mittlere 75 f.
— —, wahre 75 f.
Sphärolithe 31
Spratzen 313
Stabilität von Neubildungen 51 f., 446 f.
Stabilitätsgrenzen, obere und untere 469, 476 f.
Stahlbomben für Hydrothermalsynthese 371, 372, 375
Stärke der Kiesel- und Kohlensäure 410 ff.
Statik heterogener Systeme 431
Statistik polynärer Systeme 158, 276, 278 ff., 395, 513
„Stein" der Kupferverhüttung 303, 415
Streckgrenze 533
Stöchiometrisch (-kristalloide) Verbindungen 398
Stofftransport 513 ff., 525 ff., 529
Stoffzufuhr 511
Streß 511 ff., 529 ff., 535 ff., 538 ff.

Strukturfaktor 435
Stufenregel 52, 165, 183
Sublimation 309, 322, 324, 325
Sublimationskurve 338
Sublimationspunkt 338
Successionen 160, 393
Suspensionen 414ff., 419
Suspensoide 414ff., 419
Synantektische Bildungen 264
Syngenetische Assoziationen 393
Synthetische Methode 455
System, binäres 3, 85ff.
—, ternäres 3
—, pseudoternäres 3, 121ff.
—, invariantes 6
—, monovariantes 6
—, divariantes 6
—, trivariantes 6
—, pseudobinäres 57
—, unäres 57
—, disperses 414ff.
Systematik der Gesteine, genetische 97

T.

Tagewässer 483, 492ff., 498
Tallinie in ternären Systemen 139
Technische Sulfatgewinnung aus den Kalisalzen 469
Teilchengröße in Dispersoiden 414
Teilmagmen 119
Teilsysteme, kongruente 134, 159
Tektonische Wirkungen 483, 492, 533ff., 538ff.
Tektonite 540, 544
Tektonoklastische Teilbewegung 540
Telechemische Substanzen 305
Temperaturmaximum der Schmelzkurve 25
Temperaturmessung 12ff., 546f.
Temperaturschwankungen und Diagenese 392
Tensimeter 455f., 482
Ternäres Maximum in Mischkristallen 142
— Minimum in Mischkristallen 142
Tetraëderkoordinaten 148f.
Thermen 306, 355, 380, 413
Thermische Analyse 95
Thermoelektrische Kraft in Lampriten 42, 370f.
Thermoelemente 12ff., 546f.
Thermogoniometrische Untersuchung 60
Thermometamorphose 493, 494, 511, 516ff., 525, 530, 550
Thermostaten 456
THOULETsche Lösung 381
THUGUTTsche Reaktion 443
Tiefenmetamorphose 494
Tiefenstufe, geotherme 71, 523f.
—, geobare 71, 523f.
Tiefenwässer = juvenile Wässer 378
Tiefenzonen kristalliner Schiefer 540ff.
Topische Parameter 101
Topochemische Wirkungen 179, 420
Topotropie 101
Total instabile Phasen 54
Trachtänderung 436
Translation, mechanische 435
Tripelpunkte, invariante 25, 64, 324, 333, 341f., 350, 409
Trockenheit des Salzgebirges 493
Tröpfelmethode 407
Trümmersedimente 430
Tutenmergel-Strukturen 446
TYNDALL-Phänomen 415ff.

U.

Übereinstimmender Komplex 136
Überführung 38
Übergangspunkt 95, 106
Übergangsschichten beim Kristallwachstum 435
Überhitzung 26, 51
Überkritische Erscheinungen und Zustände 307, 327
Überkrustung 96, 132, 463, 487
Übersättigung, Übersättigte Lösungen 345, 380, 431
Ultrafiltration 417
Ultramikronen 417
Ultramikroskop 416f.
Ultramikroskopische Methode der Löslichkeitsbestimmung 383
— Untersuchung von entmischten Phasen 118, 305, 416f., 480
— des Abbindens hydraulischer Substanzen 426
Ultrarotes Absorptionsspektrum 287
Umbau im amorphen Zustande 406
Umkristallisation von Gesteinen 487, 492ff.
Umladung kolloider Teilchen 418
Umsatz, doppelter 153
Umstehung von Gitterbauarten bei der Umwandlung 56ff.
Umwandlung 48ff.
— umkehrbare = reversible = enantiotrope 50, 365

Umwandlung nicht umkehrbare = irreversible = monotrope 50, 367
—, Abhängigkeit vom Druck 62ff.
— in erstarrten binären Schmelzen 114ff.
— — Mischkristallen 116f.
— — ternären Mischkristallen 146
Umwandlungsintervall 129, 116, 460f.
Umwandlungskatalysatoren 55, 60
Umwandlungskette 62
Umwandlungskurve 62
„Umwandlungskurve" = inkongruente Feldergrenze 131
Umwandlungspunkte, Bestimmung nach der statischen Methode 60
—, — — — optischen Methode 59
—, — — — thermischen Methode 60
—, — — — dilatometrischen Methode 61
—, — — — thermogoniometrischen Methode 60
— durch Messung der linearen Ausdehnung 60
— desgl. der Dampfspannung und der Löslichkeit 61
— nach der Leitfähigkeitsmethode 62, 366
— — — galvanischen Methode 62
— — — magnetischen Methode 62
„Umwandlungstemperatur" (untere Beständigkeitsgrenze einer Kristallart im ternären System) 129, 460
Umwandlungswärme 63, 76, 79f., 447
Ungleichgewichte durch Überkrustung 96, 190, 477, 497
— bei der Metamorphose 514
Ungleichionige Salze 459ff.
Universaldrehtisch 160, 263
Unterkühlung 26ff., 51, 92, 431
Untersättigung und Auflösungsgeschwindigkeit 438
Unüberschreitbare Linie 139
Urlaugen 502, 504

V.

Vadose Wässer 377, 379, 504
Vakuumofen nach SLADE, SOSMAN und HOSTETTER 204
Vektorielle Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit 435f.
— — Lösungsgeschwindigkeit 440f., 441
Verbindungen, kongruent schmelzende binäre 93f., 127
—, inkongruent schmelzende binäre 95f., 127
—, Bildung von Verbind. aus homogenen Mischkristallen 117
Verbindungen, ternäre, kongruent und inkongruent schmelzende 128
—, binäre mit flüchtigen Komponenten 349
Verdampfung von SiO_2 309
Verdecktes Maximum 96, 128
Verdrängung, metasomatische 450f.
Verdunstung 453, 455
Verglimmen 426
Verlagerungsgrad 533
Versenkungsmetamorphose 530
Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln 43, 304
Verwachsung, gesetzmäßige, von verschiedenen Modifikationen 55, 190, 367
— verschiedener Stoffarten 110, 497
— isomorpher Stoffarten 110
Verwitterung 403, 404, 408ff., 427, 428, 510ff.
Verwitterungsringe 428
Verwitterungsgeschwindigkeit 440
Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung 456, 469
Vierstoffsysteme 148ff., 277ff.
Viskosität 32f., 329f., 419, 514
Volumen, spezifisches 46, 343, 448f.
— und totale Instabilität 54
— von Mischkristallen 110
— — isodimorphen Systemen 111
Volumenänderung beim Erstarren 48
— bei der Umwandlung 63, 446
Volumgesetz der Metamorphose 543f.
Vorgeschichte eines Gels 422

W.

Wabenstruktur der Gele 421
Wachstum der Kristalle in Lösungen 430ff.
Wachstumsgeschwindigkeit 430, 435
WALDENsche Beziehung 39
Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 38f. 382f.
Wärmefluß und Korngröße 99
Wärmeinhalt 79
Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen 99
Wärmetheorem von NERNST 81ff., 168f., 181f., 223, 447, 518
Wärmetönung von Umwandlungen 54f.
— — Bildungsprozessen 71, 544
— — Umwandlungen in Zweistoffsystemen 115
— — kolloiden Reaktionen 420
Wassergehalt des Magmas 307ff.
„Wasserstoffkrankheit" des Kupfers 312

Wässerungsgleichgewichte der Zeolithe 398ff.
Wasserwert von Kalorimetern 73
Wegsamkeit 541
Weiche Kristalle 434
Wendepunkte auf den Ausscheidungskurven 103, 120
Weston-Normalelement 17
Widerstandsofen 19
Widerstandsthermometer 12
WIDMANNSTÄTTENsche Figuren 210ff.
Wüstentheorie der Zechsteinsalzlager 489f.

Z.

Zähigkeit 32
Zechsteinsalzlager und -meere 489f., 492, 501, 502
Zementation der Erze 364, 394
Zementieren 104, 515
Zentrifugalkraft, Einfluß auf die magmatische Differentiation 44
Zentrifugiermethode nach VAN EYK 92
Zerfrieren von Gesteinen 437
Zerreißungsfestigkeit von Kristallen 434f.
Zerrieselung = Zerstäubung durch Volumzunahme bei Umwandlungsvorgängen 195
Zersetzungsspannung 42
Zerstäubungsgeschwindigkeit 440
Zerteilungsarbeit 392
Zirkulierende Laugen 493
Zonalmetamorphose 529
Zone der kalkfreien Magnesiumsulfate in den Kalisalzen 489ff., 495
Zonenbau von Mischkristallen 104, 137, 515, 536
— — — mit umgekehrter Zonenfolge 263 536
Zusammenbacken feuchter Kristallmassen 392
Zusätze, Wirkung auf das Kristallwachstum 434
Zweiflüssigkeitsmanometer 36
Zweiphasenlinien 64
Zweistoffsysteme 85ff., 333ff., 339ff.
Zweiter Siedepunkt 336
Zwillingslamellen in rekristallisierenden Aggregaten 517

Autorenregister

A.

Aarnion, B., 414
Abegg, R., 64, 383
Adams, F. D., 526, 534, 535, 538, 539, 543
Adams, L. H., 14, 23, 24, 25, 31, 33, 68, 516, 535, 546
Adolf, G., 449
Åkerman 263
Alexejeff, W., 215
Allan, J. A., 186
Allen, E. T., 24, 26, 54, 55, 56, 62, 68, 113, 164, 186, 191, 193, 213, 214, 223, 237, 243, 244, 262, 275, 279, 285, 324, 366, 367, 368, 376f., 378, 394, 548
Amadori, M., 114, 254, 256, 363
Ambronn, H., 426
—, R., 40
Andersen, O., 174, 186, 188, 189, 256, 258, 275
Anderson, J. S., 423
Andrée, K., 430, 437, 530
Andrejew, J., 432
D'Ans, J., 455, 467, 469, 472 473, 475, 477, 483, 484, 485, 486, 490, 491, 497
Arbeiter, E., 325
Arendt, O., 424
Arlt, H., 526
Armstrong, E. F., 482
Arndt, K., 33, 39
Arrhenius, Sv., 331, 424, 492, 494
Arzruni, A., 99, 110
Aschan, O., 418
Ashley, 363
Aten, A. H. W., 57, 64, 363
Atterberg, A., 424
van Aubel, E., 33
Aureggi, 363

B.

Baat, W. C. de, 152
Bachmann, W., 421, 423
Backlund, H., 293, 541, 543
Bäckström, H. L. J., 234, 448
Bakhuis-Roozeboom, H. W., 3, 4, 5, 6, 26, 57, 64, 66, 67, 88, 89, 102, 107, 113, 116, 120, 125, 130, 131, 147, 212, 213, 325, 333, 335, 339, 340, 341, 347, 349, 350, 389, 548, 549
Baldauf, R., 355
Balley, R. K., 420
Ballò, R., 232, 233
Bancroft, W. D., 57, 130, 138
—, J. A., 539
Barbier, P., 225, 229, 267
Barée 358
Barker, T. V., 110
Barlow, A. E., 526
Barrell, J., 516, 530
Barus, C., 47, 314
Baskow, A., 356
Basselt, R., 255
Bauer, M., 179
—, O., 362
Baumann, A., 329, 418
Baur, E., 165, 179, 182, 323, 371, 375
de Beaumont, E., 326
Bechhold, H. 417
Becht, K., 100, 294
Beck, R., 176, 206, 393
Becke, F., 101, 105, 235, 263, 264, 270, 283, 371, 436, 524, 529, 530, 531, 536, 538, 540, 541
Becker, E., 214, 215
—, G. F., 97, 436, 437
Beckmann, E., 64
Behr, J., 100
—, F. M., 450
Bell, J. M., 152
Bellati, M., 366
Belowsky, M., 284
van Bemmelen, J. M., 396, 400, 406, 422f.
Benedicks, C., 212, 213, 417, 525

Benison, W. N., 394, 413
Berg, G., 364
Bergdahl, B., 341
Bergeat, A., 55, 393, 394, 512, 515, 527
Bergt, W., 537
Berkeley, Earl of, 458
Bernfeld, J., 383
Berthelot, M., 72, 74, 181, 182, 543
Berthoud, A., 440
Berwerth, F., 212, 213
Berzelius 426
Beutell, A., 325, 361, 362, 364, 369, 383, 397, 398, 401, 515
Beyer 322
Beyschlag, F., 162, 393
von Bichowsky, F. R., 324
Biltz, W., 204, 362, 383, 384, 385, 418, 499, 502, 503, 508, 509
Bineau, A., 387
Birnbaum 521
Bjerrum, N., 317
Blanck, E., 414, 426
Blaschke, K., 397, 401
Blasdale, W. C., 467
Block, E. A., 25
Bodenbender, G., 328
Bodenstein, M., 3, 315, 316
Bodländer, C., 259
—, G., 398, 421
Bodmer-Beder, A., 538
Boeke, H. E., 11, 19, 21, 23, 69, 99, 113, 117, 125, 127, 145, 146, 148, 150, 152, 158, 159, 182, 190, 213, 214, 227, 238, 259, 277, 278, 280ff., 284f., 287ff., 290ff., 295f., 297, 304, 350, 447, 463, 469, 471f., 472, 490, 498, 499ff., 504ff., 507ff., 517, 518, 519, 534
Böggild, O. B., 356
Bohr, Ch., 331
—, N., 37
Boisbaudran, Lecoq de, 100
Bonnerot, S., 204
Borelius, G., 110
Borgström, L. H., 12, 61, 302, 362, 548
Bořicky 452
Born, A., 453
—, M., 38
Bornemann, K., 215, 361, 368
Böttger, W., 383, 384, 386, 387, 388, 389, 392
Bottomley, J. F., 37
Bourgeois, L., 193
Bowen, N. L., 8, 33, 35, 44, 45, 86, 87, 98, 105, 138, 186, 188, 189, 190, 195, 223, 226, 227, 229, 230, 231, 239, 240, 241, 242, 243, 245, 258, 262, 264ff., 268, 269f., 272f., 274f., 395, 515
Bradley, W. M., 229, 230, 362, 395, 422, 452
Branca, W., 48
Brand, H., 118, 127, 141
Braun, 391
—, A., 433
Brauns, R., 52, 69, 104, 110, 255, 290, 302, 303, 378, 403, 445, 527
Bredig, G., 46, 60, 312, 343, 347
Breithaupt, A., 427
Bremer, 455f.
Bridgman, P. W., 25, 62, 63, 65, 409, 535
Briner, E., 314, 321
Broderick, T. M., 394
Brögger, W., 267, 538
Brönstedt, J. N., 447
Brouwer, H. A., 283, 521, 522, 524, 527
Brown 416
Bruhns, W., 437
Brun, A., 287, 307, 308, 309, 318, 322
Bruner, L., 383, 438, 439
Brunhöver, K., 497, 498
Bruni, G., 104, 143, 325, 515
Brunner, E., 431, 439
Brunton, St., 208
Büchner, E. H., 215, 347, 350
Bücking, H., 218, 502, 504
Buddington, A. F., 260, 299
Bühler, H. A., 394
Bunsen, R., 88, 306, 311
Burgess, G. K., 177, 211
Bütschli, O., 421, 452
Bygden, A., 227

C.

van Calcar, R. P., 46
Calvert 324
Campbell, E. D., 200, 251
Camsell, C., 178
Cantor, M., 36
Cartaud, G., 211, 212
Cassuto, L., 415, 416
Caubet, F., 344
Cavazzi, A., 411
Centnerszwer, M., 347, 348
de Cesaris 362, 363, 370
Cesaro, G., 282

Chamberlin, R. T., 307
Chandra 203
Chaperon, G., 44
Chappel 517
Charpy, G., 204
Chevalier, J., 431
Chevenard, P., 203, 213
Chikashige 362
Chrustschoff 196
Claire-Deville, St., 196, 322, 326
Clapeyron 23f., 63, 84, 88, 497
Clark, J. D., 426
Clarke, F. W., 43, 161, 162, 163, 176, 179, 219, 222, 254, 279, 287, 298, 401, 451, 499
Clausius 23f., 63, 84, 88, 497
Clausmann, P., 322, 439
Clement, J. K., 14, 20, 55, 56, 68, 186, 243, 285
Cloos, H. 538
Clough, C. T., 537
Cobb, J. W., 522
Coblentz, W. W., 287
Coehn 42, 417
Cohen, E., 38, 62, 177, 315, 335, 390, 391, 455, 533
Coleman, A. P., 304
Compisarow, M., 178
Cornelius, H. P., 537, 541
Cornu, F., 355, 388, 427, 443
Coste 362
Crampton, C. B., 537
Crenshaw, J. L., 54, 68, 113, 164, 213, 324, 366, 367, 376, 377, 378
Crookes, W., 14
Cross, R., J., 431
—, W., 224
Curie, P., 434
Cushman, A. D., 412
Czochralski, J., 28, 533, 534

D.

Daly, R. A., 45, 327, 526
Damour, A., 196
Dana 185, 279
Darwin, Ch., 451
Daubrée, A., 69, 166, 356, 516
Dawson, H. M., 129, 497
Day, A. L., 7, 8, 9, 14, 15, 20, 26, 45, 47, 48, 63, 68, 94, 164, 167, 168, 169, 171, 172, 191, 194, 200, 222, 223, 254, 262, 275, 308, 408, 436, 437
Debler, E., 473
Debray, H., 356
Debye 179, 420
Denecke, W., 183, 409
Desch 60
des Coudres, Th., 23, 328
Deutsch, A., 533
van Deventer, Ch. M., 389
Dewey, F. P., 515
Dickenson, H. C., 74
Dieckmann, T., 209, 250, 255
Diesel, W., 451
Diesselhorst 16
Dieterici, C., 330
Dietrichson 305
Dieulafait 509
Dittler, E., 30, 232, 233, 267, 276, 394, 425
Dittrich, M., 286
Dobrowolski, A. B., 175
Doelter, C., 20, 33, 40, 41, 48, 180, 185, 190, 194, 196, 198, 231, 235, 250, 280, 282, 388, 393, 400, 412, 416, 417, 426, 443, 451, 452, 510
Doerinckel, F., 196, 197
Doss, B., 207, 426, 525
Drägert 82
Dreibrodt, O. 442
Drucker, C., 32
Duboine 227
Ducelliez 362
Duhem 44
Dumas, A., 78
Duparc, L., 177

E.

Early, R. G., 59
Ebelmen 187, 327
Eberhard, G., 162
Ebler, E., 425
Eggert, S., 41
Ehrenberg, P., 414, 426
Ehrenfest, P., 434
Eilert, A., 44
Einstein, A., 34, 83
Eisele 183
Eissner, W., 254
Eitel, W., 45, 118, 150, 157, 158, 185, 206, 284, 285, 286, 293, 297, 301, 303, 356, 378, 417, 523
von Elissafoff, G., 441
Elsden, J. V., 34
von Ende, C. L., 381

Endell, K., 34, 48, 57, 165, 166, 170, 172, 198, 232, 308, 426, 516
Engel, C. P., 454
von Eötvös, R., Baron, 35, 36
Eppler, A., 100, 182
Erdmann, E., 453, 502, 504, 510
Erdmannsdörfer, O. H., 525, 527, 537
Esch, E., 231
Étard 345
Euwen, C., 391
Everding, H., 492
Ewald, P. P., 179
—, R., 79, 82
van Eyk, C., 62, 92

F.

Fabre 355
Falck-Muus, R., 426
Falcke, V., 180
Faraday, M., 38, 39, 41, 62, 324
Farrington, O. C., 210, 218
Faust, O. 33
Fawsitt, C. E., 33
Fay 363
Fedorow, E. von, 160, 263, 303
Fedotiew, P., 356
Feit, W., 463, 464
Fenner, C. N., 57, 63, 165, 166, 170, 171, 194, 195, 198, 371 ff.
Ferguson, J. B., 20, 52, 116, 165, 166, 175, 191, 195, 236, 237, 238, 239, 243, 246, 247, 260, 307, 320, 322, 323
Fersmann, A. E., 52, 70
Feustel, R., 36
Fick, A., 34
Findlay, A., 120
Flach, E., 117, 155, 156
Flett, J. S., 537
Fonzes-Diacon, H., 355
Foote, H. W., 229, 230, 294 f., 395, 419, 422, 452
Forbes, E. H., 185
Ford, W. E., 197, 290, 294
Förstner, H., 267
Fouqué, F., 176, 222
Foussereau 36
Foye, W. G., 359, 526
Fraenkel, W., 212, 515
Franchi, S. 537
Frech, F., 454
Freundlich, H., 29, 414, 421, 424, 434
Friedel, G., 198, 398
Friedländer, G., 178, 434
Friedrich, K., 361, 362, 363, 368, 369, 509
Frowein 455 f.

G.

Gale, H. S., 454
Gans, R., 82, 403, 406
Gaubert, P., 102, 104
Gaudefroy, C., 483
Gautier, A., 307, 308, 309, 322, 355, 380, 439, 502, 533
Gay Lussac 44, 174
Geer, W. C., 132
Gemsky, H., 118, 141
Germs, H. C., 117
Gessner, H., 383, 388
Gibbs, W., 3, 4, 44, 107, 130, 136, 219, 341, 424, 434, 441, 531 ff., 540
Gillson 363
Ginsberg, A. S., 197, 250
Giua, M., 454
Given, G., 426
von Glasenapp, M., 483
Glöckner, F., 508
Goecke, O., 203
Goerens, P., 60
—, F., 211
Goldsberry, J. P., 368
Goldschmidt, V., 53
—, V. M., 6, 45, 521, 522, 523, 524, 527, 528, 530
Goodwin 33
Gordon, C., 43
Gorgeu, A., 185, 359, 360
Görgey, R., 529
Gorni, F., 143
Gossner, B., 99, 511
Gothe, F., 412
Gottschalk, V. H., 394
Götz, C., 451
Gouy 44
Graefe, E., 509
Graham 417
Grahmann, W., 103, 111, 117, 358
de Gramont, A., 328
Granigg, B., 208
Green, W. L., 309
Greiner, E., 33
Grinakowsky, K., 29
Gropp, 510
Gross, R., 175, 435
Grosset, A., 177

Grossmann, R., 59, 60, 225
Grosspietsch, O., 255, 266, 277
Groth, P., 99, 100, 101, 225, 271, 388
Grubenmann, U., 530, 536, 538, 541 ff., 544
Grünberg, K., 449, 451, 452, 520
Grünewald, W., 469, 473
Guldberg 391, 402
Gully 418
Günther, E., 100
—, P., 82, 447 f.
Gürtler, W., 30, 109, 117, 119, 211, 327, 357, 361, 417
Gutbier 473
Gutzwiller, E., 530

H.

Haan 369
Haber, F., 203, 318, 320, 321
Hachmeister, K., 325, 338 f.
Hadding, A., 225
Haehnel, O., 410
Haga, H., 52
Hagenacker, J., 311
Hähnel, O., 331 f.
Haken, W., 363, 371
Hall, A. L., 537
Hallimond, A. F., 242
Hamberg, A., 408
Hanemann, H., 12
Hannay, J. B., 347
Hänni, P., 179
Hanriot, M., 177
Harbette, J., 101
Harbort, E., 454, 504
Harker, A., 44, 45, 98, 259
Harper, D. R., 74
Hartley, H., 431
Hasselblatt, M., 31, 58, 90, 102, 531
von Hasslinger, R., 178
Hatch, F. H., 522
Hauser, L., 330
Hautefeuille, P., 170, 176, 187, 196, 222, 233, 234
Hedvall, J. A., 518, 520, 522
Heike, W., 362, 369
Heim, A., 517, 529, 538, 540, 541, 542, 543, 545
Hein 171
Helderman, W. D., 177, 350
Heller, W., 180, 182
Helmholtz, H. von 82, 534
Hempel, W., 307, 314
Henning, F., 329
Henriot 510
Hentze, E., 435
Heraeus, W. C., 14
Herold, K., 22
Herzenberg, R., 267, 276 f.
Herzog, R. O., 424
Hess 72
Heteren, W. J. van, 177
Heublein, O., 412
Hevesy, G. von, 19
Heydweiller, E., 34
Heyn, E., 362
Heyne, G., 504, 506
Hibsch, J. E., 395
Hilpert, S., 173, 203, 206, 207, 322
Himmelbauer, A., 303, 420, 425, 427, 529
Hinrichsen, F. W., 9, 482
Hintze, C., 55, 196, 294, 365
van Hise, C. R., 409, 510, 541, 544
Hissink, D. J., 406, 420, 426
Hittorf, W., 38, 62, 365
Hlawatsch, C., 99
Hoechberg, A., 33, 34, 36, 40, 47
Höfer, H., 420
van't Hoff, J. H., 6, 46, 54, 56, 61, 62, 68, 79, 85, 86, 93, 94, 100, 117, 129, 155, 315, 319, 323, 335, 348, 380, 389, 390, 391, 455, 456, 461, 463, 464, 469, 470, 473, 478, 480, 482, 485, 487, 490, 491, 494, 497, 499, 549
Hoffmann, F., 87, 166
Hofman, H. O., 73
Hofmann, K. A., 327
Hofmann-Degen, K., 260 f., 299
Hogarth, J., 347
Högbom, A. G., 525
Holborn, W., 14, 18, 329
Holmes, A., 162
—, H. N., 428
Holmqvist, P. J., 228
Hornstein, F. F., 525
Höschele, K., 327
Hostetter, J. C., 46, 167, 173, 174, 175, 177, 203, 204, 205, 206, 408, 446 f., 540
Houben, H., 515
Houdremont, E., 209, 250, 255
Hoyt, S. L., 369
Hubbard, P., 412
Hulett, G. A., 54, 392, 441
Hundeshagen, F., 425
Hussak, E., 208, 224

Hutchinson, G. A., 431
Hüttner, K., 80, 196, 363

I.

Iddings, J. P., 26
Iljinsky, W., 356
Inostranzeff, B., 525
Inouye, K., 391
Ipatiew, W., 379
Irmer, W., 525
Isaak, E., 177
—, F., 431
Isküll 362

J.

Jabs, A., 356
Jaeger, F. M., 11, 12, 13, 18, 20, 36, 40, 47, 52, 117, 195, 198, 199, 231, 232, 233, 362, 363, 365, 369, 370, 514
Jaggar, T. A., 310
Jakob, J., 43, 327
Jancke, W., 424
Jänecke, E., 23, 60, 87, 118, 141, 154, 156, 177, 220, 361, 403, 454, 461, 464, 466, 467, 469, 471, 472, 473, 480, 483, 488, 489, 490, 492, 494, 495, 496, 497, 548, 549
Johansson 268
Johnsen, A., 71, 101, 102, 275, 328, 348, 398, 436, 440, 506, 523
Johnston, J., 23, 24, 25, 31, 33, 68, 113, 213, 360, 367, 376, 387, 410, 411, 442ff., 447, 476, 514, 516, 517, 518, 531, 535
Johnston-Lavis, H. J., 325
Joly, J., 10, 94
Jones, B. M., 431
Jonker 363
Junk, H., 407, 412
Jurich, E., 311
Just, G., 482

K.

Kahlbaum, G., 33
Kaiser, E., 453
Kalb, R., 514
Kalecsinsky, E., 491
Kalkowsky, E., 417
Kallenberg, St., 186, 236, 249, 250
Kalmus, H. T., 36, 40
Kämmerer, P., 210
Kanolt, C. W., 173, 175, 184, 194
Kapma, B., 40
Karandejeff, B., 115, 356
Katz, J. R., 420
Kaufler, F. 36, 39, 40
Kaufmann 203
Keilhack, K., 380
Keisermann, S., 426
Kellbery, J. N., 177
Kellner, G., 107
Kendall, J., 387
Kenrick, F. B., 129
Kick, A., 532
King, L. V., 22, 539
Kirchhof, F., 416, 417
Kittl, E., 30
Kjerulf 538
Klausing, F., 57
Klein, A., 185
—, C., 225, 294
Kleinhanns, K., 435
Klemm, G., 183, 521
Klesper, G., 211
Kling, P., 284, 497, 507
van Klooster, H. S., 11, 13, 196, 198, 199, 231, 232, 357, 362, 363, 365, 369, 370
Knietsch, R., 94
Knopf, A., 177, 428
Kobayashi 362
Koelichen, K., 502
Kohlmeyer, E. J., 173, 203, 206, 207
Kohlrausch, F., 18, 23, 36, 382ff., 384, 386, 387, 389, 392
Kohlschütter, V., 179, 420
Kohner 518
Kolb, R., 58, 167, 168, 171, 505
Königsberger, J., 51, 63, 71, 80, 99, 165, 207, 348, 366, 367, 371, 374, 375, 393, 519, 521
Konowalow, D., 105, 116, 135, 338
Konstantinow, N., 215, 236, 361, 362
Kopp 79
Körber, F., 54
Kornfeld, G., 406
Korreng, E., 107
Kossel, W., 287
Krantz, F., 472
Kraus, E. H., 368
Kraze, K., 502
Krenner, J., 367
Kretschmer, F., 528
Krull, O., 469
Krusch, P., 162, 393, 427
Kruyt, H. R., 325, 350, 417, 420

Kuenen, J. P., 105, 312, 343, 347
Kultascheff, N., 114
Kunneth, F., 473
Kurlbaum, F., 18
Kurnakow, N. S., 101, 109, 118, 250, 361, 362
Küster, F., 428
Kyropoulos, S., 170

L.

van Laar, J. J., 24, 120, 262, 348
Lachmann, R., 490, 492, 494
Lacroix, A., 166, 170, 171, 185, 283, 303, 308, 325, 328, 355, 356, 401, 426, 445, 507, 519, 524, 526, 529
Lahee, F. H., 542, 545
Laitakari, A., 303
Lane, A. C., 99, 379
Lang, R., 409, 413, 426, 445
Laplace 6
Lapparent, J. de, 227
Larosa 178
Larsen, E. S., 70, 167, 171, 186, 237, 262, 300, 367, 376
Laspeyres, H., 289, 367
Lasschenko 447
Laue, M. von, 111
de Launay, L., 162
Lauschke, G., 176
Lavoisier 6
Lazarevic, S. M., 413
Lebedew, P., 249, 304
Leblanc, M., 19, 432, 438, 441
Lebrun, J., 438, 439
Lechartier 187
le Chatelier, H., 6, 13, 60, 62, 73, 165, 166, 167, 175, 194, 215, 448
Ledoux, A., 282
Lehmann, H. 549
Lehmann, O., 41, 102, 533, 540
Graf zu Leiningen, W., 425
Leith, C. K., 511, 540
Leitmeier, H., 8, 10, 388, 427, 450, 451, 452
Lemberg, J., 230, 302, 314, 375, 401, 402, 404ff.
Leneček, O., 520
Lenher, V., 410
Leopold, G., 349
Lepla, M., 387
Lepsius, R., 543
Leroux 362, 363
Lerowy 549
Lewis, G. N., 324
Lewkonja 362
Liebisch, Th., 30, 127, 134, 139, 362
Liebmann, A., 36
Liesegang, R. E., 422, 428, 437, 439, 491, 514
Linck, G., 100, 388, 413, 443, 499, 451, 522
Lindemann, F., 77, 78, 79, 83
Lindner, G., 447
Lindgren, W., 393
Lloyd, P. V., 387, 411
Lobry de Bruyn, C. A., 46, 118
Loebe, R., 214, 215, 362, 363
Loewinson-Lessing, F., 45, 543
Lombard, R. H., 324, 377
Long, E. T., 437
Lorenz, E., 41
—, F., 361, 364
Lorenz, R., 19, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 47, 356, 417
Loria 205
Lossew 361
Lotz, H., 527
Löwenherz 469
Löwenstein, E., 22
—, L., 319
Lowry, T. M., 59
Lück, H., 486, 490, 493
Ludwig, C., 44
Lukens, H. St., 526
Lussana, S., 366

M.

Mackay-Herniot, E., 453
Mackenzie, J. D., 395
Mac Leod 204
Magnus, A., 77, 79
Magnussohn, H., 198, 235
Mahler, O., 449
Mahn 521
Mäkinen, E., 224, 225, 229, 267, 268, 277
Malfitano, G., 417
Mallard, E., 167, 171, 397, 398
Malley 33
Malt, F., 442
Manchot, W., 207
Marc, R., 29, 89, 187, 392, 424, 432, 433, 436, 438, 520
Marcus, E., 499, 502, 503, 508
Marin, A., 453
Mary, A., 434

Masing, G., 110, 111, 533
Matthes, F., 138
—, R., 114
Matzke 383
Mauritz, B., 302
Mead, W. J., 511, 540
Meccacci, F., 498
Mecklenburg, W., 362, 376, 437, 548
Meigen 442, 433, 451
Menke 363
Meissner, F., 8, 232, 233, 392
—, L., 369
Meldrum; W. B., 112
Menaul, P. L., 426
Meneghini, D., 104, 515
Menge, O., 255
Mennell, E. P., 161
Merrill, G. P., 209, 210
—, H. B., 410
Merwin, H. E., 20, 52, 62, 68, 116, 165, 166, 173, 174, 175, 191, 195, 199, 200, 204, 205, 206, 207, 208, 216, 217, 236, 237, 238, 239, 243, 246, 247, 251, 252, 366, 376, 387, 394, 397, 427, 442ff., 446f.
Metz, A., 311
van der Meulen, P. A., 413
Meunier, St., 178
Meyer, G., 515
—, St., 510
Meyerhoffer, W., 63, 88, 93, 129, 325, 402, 457, 461, 463, 467
Michaelis, W., 426
Michaelis-Rona 411
Michel, H., 186, 190
—, L., 235
Michel-Lévy 172, 176, 222
Miele, A. G., 325
Miers, H. A., 431
Milch, L., 98, 527, 538, 539, 548, 549, 550
Miolati, A., 383
Mitscherlich, E., 99
Mixter, W. G., 74, 87
Moesveld, A. L. Th., 177, 390, 391, 529
Moissan, H., 178, 179, 180, 182
Möller 428
Mönch, W., 369
Mönkemeyer 362, 363
Moore, N. P., 394
Morey, G. W., 3, 195, 223, 226, 314, 341, 354, 371ff., 375, 376f., 548
Morgan, J. L. R., 37
Morozewicz, J., 216, 298, 327, 379
Motylewsky, S., 37
Moye, A., 483
Mrha, J., 234
Mügge, O., 57, 68, 70, 110, 165, 167, 172, 175, 203, 227, 355, 374, 400, 427, 439, 445, 498, 517, 533, 538, 540
Mulert, O., 73, 74, 79, 223
Müller, A., 420
—, A. H. R., 36, 54
—, H., 61, 358
—, W. J., 348, 371, 375
Munier-Chalmas 172
Murdoch, J., 364
Murschhauser, H., 313
Muthmann, W., 101
Mylius, F., 15

N.

Nacken, R., 10, 22, 28, 30, 31, 114, 117, 118, 169, 222, 253, 254, 271, 328, 355, 356, 400, 428, 480, 523
Nägeli, O., 424
Naumann, M., 492f., 494, 498
Navias, L., 171
Nernst, W., 6, 18, 22, 34, 35, 77, 78, 79, 81ff., 304, 315, 320, 380, 381, 383, 431, 432, 447, 456, 518, 523
Neumann, B., 13, 483
Niederstedt 443
Nielsen, O., 209, 250
Niggli, P., 42, 44, 45, 52, 103, 143, 162, 163, 173, 195, 208, 224, 233, 262, 275, 287, 306, 307, 314, 326, 341, 342, 347, 350, 353, 354, 357—360, 371, 375, 376, 383, 393, 410, 430, 435, 514, 522, 523, 524, 526, 529, 531, 535
Nissen 369
Norton 199
Noyes, A. A., 381, 431, 438

O.

Ochsenius 453
Oden, Sv., 414
Öhme, H., 313
Oppenheimer, L., 218
Osborne, N. S., 74
Osmond, F., 174, 211, 212, 213
van Ostrand, C. E., 515
Ostwald, W., 31, 52, 139, 165, 183, 392, 428, 531
—, Wo., 414, 417, 424, 427, 548
Othmer, P., 28

P.

Padoa, M., 325
Palmer, Ch., 361, 394
Pamfil, G., 307
Parchow, G., 504
Parravano, N., 134, 152, 362, 363, 370
Parsons, C. L., 8
—, Ch. A., 179
Pascal, P., 356
Paul, F., 195
Pawlow, P., 8, 172
Peine, J., 443, 444
Pélabon, H., 363, 370
Pelikan, A., 395
Pellini 362, 363, 369
Penfield, S. L., 100, 185, 243, 250, 285, 294 f.
Perret, F. A., 308
Perrey 233, 234
Petit 181
Petrenko 362
Pfaff, F. W., 451
Pfann, E., 210, 212
Pfeiffer, P., 327
von Pickardt, E., 29
Pina y Rubies, S., 177
Planck, M., 81
Plato, W., 80
Pockels, F., 440
Podszus, E., 392
Poiseuille 36
Poljenow, B., 457
Pollitzer, F., 82, 84, 181, 182
Pompecky, J. F., 492
Ponomareff, J., 28, 357
Poole, H., 99
Poppe, W., 435, 441
Pöschl, V., 235
Posnjak, E., 62, 366, 427, 434
Poynting 531, 534
Prandtl, W., 313
Precht, H., 455, 458 f., 463, 502, 507
Preuner, G., 316, 322, 324
Prins, A., 353
Prost, A., 229, 267
Przibylla, K., 463, 464
Puchner, H., 437
Pukall, W., 371
Pulfrich, M., 449, 450
Pusch, L., 411
Puschin, N., 356

Q.

Quensel, P., 165, 540
Quercigh, E., 104, 362, 445
Quincke, G., 37, 46
Quittner, V., 203

R.

Raeber, S., 33
Ramann, E., 406, 407, 412, 414, 418, 548
Ramdohr, P., 170, 171, 305, 522
Rammelsberg, C. F., 281, 452
Ramsay, W., 36
Randall, M., 324
Rankin, G. A., 19, 69, 132, 173, 175, 183, 184, 191, 193, 194, 199, 200, 208, 216, 217, 218, 219, 220, 251, 252, 257, 289, 294
Raoult, F., 177
—, F., M., 85, 391
Rassow, E., 517
Rastall, R. H., 522
Rayleigh, Lord, 37
Redlich, K. A., 451, 452
Regnault, V., 76, 329
von Reichenbach 210
Reichenheim, O., 366 f.
Reicher, L. Th., 389
Reidemeister, C., 502
Reinders, W., 318, 322, 425
Reiner, P., 294
Reinhold, F., 183, 529, 530
Reis, O. M., 428, 445
Reitstötter, J., 421
Rengade, E., 11, 165, 175
Renner, O., 485
Retgers, J. W., 110, 111, 113, 448
Revutsky, E., 225
Reynolds, J. B., 264
van Rhyn, A. J., 425
Richards, Th. W., 38, 112, 118
Richarz 76
Riecke, E., 531 ff., 540
Riedel, O., 490, 491
Rieke, R., 165, 166, 170, 172, 198, 232, 426
Ries, H., 424
Riesenfeld, H., 518
Rimann, E., 525
Ringer 363
Rinne, F., 51, 56, 58, 62, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 111, 167, 168, 171, 175, 210, 212, 213, 214, 287, 336, 337, 395, 397, 398, 406, 413, 420, 440, 441, 442,

493, 494, 505, 508, 515, 517, 535, 536, 537, 549
Ritzel, A., 102, 111, 432, 435, 438, 441
Roberts, H. S., 349
Roberts-Austen 60, 515
Rodebush, W. H., 456
Rodger, J. W., 330
Rodt, V., 376, 426
Roessler, F., 366
Rogers, A. F., 255, 368, 394, 426, 520
Rohland, P., 425
Röll, J., 473
Roos, G. D., 80
Rose, F., 384, 387
Rose, G., 210
Rosenbusch, H., 97, 99, 267 268, 275
Rosenhain, W., 211
Rosenkränzer, F., 388
Roth, W. A., 181, 182
Rothmund, V., 380, 406
Rózsa, M., 453, 454, 486, 491, 493, 494, 498, 502
Rubio, C., 453
Rudolfi, E., 371
Ruer, R., 103, 211, 384
Ruff, O., 176, 178, 183, 203, 341
Runge, L., 515
Rüst, E., 104
van Ryn van Alkemade, A. C., 107, 130, 219

S.

Sabot, R., 277
Sacerdoti 363
Sack, D. M., 361
Sackur, O., 43, 86
Sahmen, R., 124, 144, 146, 366
Saldau 363, 369
Salomon, W., 329, 430, 538, 549
Samoiloff, J., 519
Sander, B., 539, 540f.
Sander, W., 332
Sandonini, C., 40
Sapper, K., 309
Sauer, A., 179
Saunders, A. P., 457, 467
Saxton, B., 419
Sborgi, U., 498
Scacchi, 367, 485, 519
Schad, H., 368
Schade 427
Schäfer, Cl., 287
Schäfer, W., 118, 141, 145, 147
Schaller, W. T., 208, 219, 229, 230, 246, 255, 294, 298, 420
Schäling, K., 57
Scharizer, O., 348
Schaum, K., 28, 52, 57
Scheerer 510
Scheffer, F. E. C., 319, 324, 349
Schemtschuchny, S. F., 101, 109, 118, 250, 362
Schenk, R., 180, 182, 440
Schenker, E., 179, 182
Scherrer, 179, 420, 425
Schetelig, J., 303
Scheumann, K. H., 275, 399
Schibbe, G., 41
Schick, K., 384
Schiller, J., 235
Schilling, K., 207
Schjelderup, H., 111, 399
Schläpfer, M., 371, 375
Schleede, A., 23, 366
Schlösing, TH., 387
Schlossmacher, K., 268, 541
Schmandt, W., 432, 438
Schmidhüber, E., 297
Schmidt, K., 449
—, R., 437
—, W., 533ff., 541
Schneider, C., 284
—, O., 505
Schneiderhöhn, H., 172, 364, 394, 401, 402, 404ff.
Schnorr, W., 435, 441
Schobert, R., 500
Schoen, 361, 369
Scholich, K., 139, 141
Schönert, K., 515
Schreinemakers, F. A. H., 6, 107, 120, 125, 126, 130, 131, 133, 134, 135, 136, 138, 139, 140, 147, 150, 152, 153, 549
Schreyer, F., 368
Schröder, G., 435
Schroeder, J., 527
Schubert, M., 287
Schulz, K., 76, 408
Schulze, G., 34, 407
Schumoff-Deleano, V., 30, 256
Schünemann, E., 490, 493
Schupp, W., 316, 324
Schuster, E., 526
Schütz 369.

Schüz, E., 211
Schwarz, R., 87, 198, 250
Schwers, F., 447
Scott, H., 211
Sederholm, J. J., 264
Segall, J., 368
Seidl, E., 493
Seliwanow, B., 236
Sella, A., 434
Seyler, C. A., 387, 411, 548
Shah, P. G., 431
Shand 224
Shepherd, E. S., 19, 63, 69, 172, 175, 183, 184, 191, 193, 194, 199, 200, 289, 294, 308, 309, 310, 323, 523
Shields, J., 36
Shorter, S. A., 44
Sichling, K., 179, 182
van Sicklen, W. J., 431
Siedentopf, H., 416
Sieverts, A., 311, 312, 313
Sill, H. F., 391
Simek, A., 18, 232, 520
Singewald, J. T., 208
Sinnige, L. R., 391
Sirk, H., 33
Sirovich, G., 134, 152
Skeats, E. W., 450
Slade 204
Smirnow 110, 362
Smith, R. H., 324
Smits, A., 56, 57, 67, 101, 118, 165, 181, 325, 335, 337, 341, 342, 347, 349, 350, 352, 353, 354, 399, 533
Smolensky, S., 209, 249, 250
von Smoluchowsky, M., 421
Smyth, F. H., 260, 349
Sommerfeldt, E., 175, 398, 480
Sorby, 391, 445
Soret, CH., 44
Sosman, R. B., 9, 13, 14, 15, 46, 145, 167, 173, 174, 175, 177, 203, 204, 205, 206, 207, 222, 239, 279, 408, 446f., 522
Spangenberg, K., 448, 449, 450, 548
Späte, E., 526
Spencer, J. F., 387
—, L. J., 215, 325
Spengel, A., 407
Spezia, G., 376, 390, 426
Spring, W., 535
von Stackelberg, E., 391
Stanley, F. C., 243, 285
Stansfield, J. S., 428
Staub, R., 540
Stefan, J., 438
Steiger, G., 300
Stein, G., 186
Steinmetz, H., 170, 526
Stelzner, A., 393, 477
Stepanow, N. J., 109
Stephenson, E. A., 395
Stern, O., 38, 84, 111
Stevanovič, S., 196
Stieglitz, J., 411
Stoecker 37
Stokes, 367, 377
Stoklossa, G., 397ff.
Stortenbeker 94
Strandmark, E., 270
Stremme, H., 404, 406, 412, 414, 426
Strohecker, R., 411
Strutt 510
Stull, W. N., 38
Sturm, H., 87
Stutzer, O., 178, 525
Suida, W., 425
Sullivan, E. C., 381
Sundius, N., 302, 303, 527
Süss, F. E., 437
von Sustschinsky, P., 249, 527

T.

Taber, S., 437, 532
Tamm, O., 413
Tammann, G., 10, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 37, 41, 54, 57, 58, 64, 65, 66, 67, 73, 79, 80, 91, 93, 94, 95, 96, 99, 104, 109, 110, 115, 116, 117, 177, 182, 183, 209, 211, 212, 213, 214, 215, 330, 363, 366, 370, 391, 392, 394, 396, 398, 515, 517, 531, 533, 534, 536, 539, 543
Tarr, W. J., 419, 446
Teall, J. J., 227
Tegetmeier, F., 40
Termier, P., 540
Tertsch, H., 436
Terwen, H., 57, 67
Theobald, H., 527
Thiel, A., 383, 388, 411
Thomsen, J., 72, 79, 177
Thorpe, T. E., 330
Thoulet 381

Thugutt, S. J., 236, 270, 300, 397, 401, 404 ff., 443
Tiede, E., 23, 366
Tikanowitsch, M., 177
Tillmanns, J., 412
Tokarski 439
Tolloczko, St., 438, 439
Traube, J., 427
Treadwell, W. D., 321
Treis, K., 118, 141
Treitschke, W., 214, 215, 362
Trener, G. B., 514, 539
Truthe, W., 365
Tschermak, G., 270, 278, 281 f., 285, 287 ff., 303, 400, 401
Tschernobajeff, D., 73, 523
Tubandt, C., 41
Tučan, F., 450
van Tuyl, F. M., 451
Tyndall 415 f.
Tyrer, D., 346

U.

Uhlig, J., 461, 525
Usiglio 454
Ussing, N. V., 355

V.

Valentiner, S., 510
Valeton, J. J. P., 434, 441, 548
Vater, H., 444
van Der Veen, A. L., 172, 225, 227
Vegard, L., 111, 399
von Vegesack, A., 124
Velde, L., 517, 525
Vesterberg, K. A., 371
Vetter, R., 179, 443
Villard, P., 348
Viola, C., 99, 111
Viviani 362, 363
Vogel, R., 98, 362
Vogel von Falkenstein, K., 319, 321
Vogt, J. H. L., 24, 33, 89, 97, 98, 145, 162, 194, 208, 227, 235, 251, 263, 276, 303, 304, 305, 393, 426
Vogt, K., 59
—, TH., 356
Voigt, W., 434
Vortisch, E., 118, 139

W.

Waage 402
van der Waals 44, 341, 349
Wagner, C. L., 438, 439
Wahl, W., 54, 190, 242, 279
Walden, P., 39
—, P. T., 204
Walker-Cormack 411
Wallace, R. C., 195, 198, 228, 451
Wallasch, H., 181
Wallerant, F., 109, 171, 172
Waltenberg, R., 211
Walter, H., 452
Walther, J., 426, 453, 489
—, K., 528
Walton, J. H., 433
Wanner 18
Warburg, E., 14, 34, 40
Warren, C. H., 208, 250
von Wartenberg, H., 13, 18, 74, 309, 316
Warth 443
Washburn, E. W., 171
Washington, H. S., 161, 162, 163, 186, 230, 266, 279, 395
Watson, W., 330
Weber, M., 538
Wedding 281
Wegscheider, R., 324, 452, 531
Weich, A., 234
Weigel, O., 383, 384, 385, 397 ff.
Weigert, F., 181, 482
von Weimarn 445
Weinschenk, E., 180, 356, 537
Weise 449
Weissenberger, G., 387
Wells, R. C., 387, 411, 445 f.
Wen, C. J., 73
Wenk, W., 432, 433
Wernadsky, W., 68, 162, 183, 224, 226, 294, 306, 359
Werner, A., 327
Wessels, H., 44
Westgren, A., 211, 421
Westphal, O., 175, 442
Wetzel, W., 171
Weyberg, Z., 233, 234, 287, 359
Wheatstone 40
Wheeler, W. C., 424, 451
Wherry, E. T., 368
White, W. P., 11, 16, 20, 24, 57, 76, 77, 78, 79, 80, 167, 169, 186, 191, 192, 193. 223, 237, 244
Whitney, W. R., 431, 438
Widmannstätten 210, 213, 214
Wiegner, G., 406

Wietzel, R., 57, 72, 74, 77, 79, 165, 166, 167, 168, 169, 171
Williams, W. E., 33, 361
Williamson, E. D., 3, 68, 341, 354, 387, 411, 442ff., 535
Winkler, Cl., 24
—, L. W., 501, 502
Winter, H., 255, 427
Witsenburg, E. C., 353
Wittjen, B., 458f., 463
von Wogau, M., 515
Wöhler, F., 388
von Wolff, F., 307, 308, 321
Wolff, W., 400
Wollner, E., 473
Wologdine, S., 62, 73, 203, 215, 523
Woloskow, A., 304
Wolski, P. 548
Wolters, A., 127
Workman, R., 526
Wright, F. E., 20, 55, 56, 59, 68, 70, 99, 160, 167, 171, 185, 186, 191, 193, 200, 218, 230, 237, 266, 522, 523, 537, 540
von Wroblewski, S., 331f., 347
Wroczynski, A., 314, 321
Wuite, J. P., 337, 349
Wulff, G., 434
Wülfing, E. A., 100, 267, 294, 296
Wüstner 313

Y.

Young, S., 105
—, S. W., 394, 431
Yvavon 510

Z.

Zakrzenski 205
Zambonini, F., 100, 190, 218, 230, 235, 253, 255, 259, 268, 282, 300, 399, 485
Zawadzki, J., 383
Zeleny, Z., 324
Ziegler, G., 491
Zies, E. G., 394
Zimmermann, E., 503
Zinke, G., 242
Zirkel, F., 522
Zoch, I., 401
Zsigmondy, R., 414, 418, 419, 421, 423, 424
Zünckel, R., 307, 314

Register der Mineralien und der als Beispiele angeführten Systeme

Bei den einzelnen Mineralien sind gesperrt gedruckt die Stellen, wo dieselben ausführlicher behandelt werden. Die Beispiele sind nur in chemischen Symbolen gegeben

A.

A (Argon und seltene Gase) 310, 313
Achat **428**, 445
Achesongraphit 179
Ackerkrume 425
Adinole 527
Adular 74, **222** f.
Aegirin 8, 30, 185, **234**, 281, 283, 527
Ag 15, 508 f.
Ag Br 389
Ag Br-Ag Cl-Ag J. 114
Ag Cl 389, 390
$Ag_2 Cr O_4$ 428
Ag J 41, 59
$Ag NO_3$-H_2O 335
$Ag_2 S$ 304, 362, 363, 365 f., 548
— $Cu_2 S$ 368
— Pb S 369
— $Sb_2 S_3$ **369** f.
— $As_2 S_3$ 369 f.
$Ag_2 SO_4$-$K_2 SO_4$ 117
$Ag_2 Se$ 365 f.
$Ag_2 Te$-$Au Te_2$ 169
Akanthit 365
Åkermanit **244** ff. 274, 298 ff. 304 f.
— Ca S 304 f.
— Diopsid; — $Ca_2 Si O_4$; — $Ca Si O_3$ 246 f.
— Diopsid-Wollastonit 246 f.
Gehlenit 259 f., 298
— Kaksarcolit 299.
Akmit **234**
Al 15, 507
Al Fl_3-Na Fl 355
Alabandin 305
Alaun 436 f. 440, 441, 459 f., 503
Albit 26, 77 f., 85, 105, 110, 228, **229** f., 261 ff., 266, 267, 270, 302, 359, 374, 375, 527, 541, 542, 543, 544 f.
— Anorthit s. Plagioklas 261 ff.
— Diopsid 273
Albit-Anorthit-Diopsid 138, 272 ff.
Albit-Orthoklas 109, 110, 276 f.
Algodonit 362
Alit 220
Alkaliamphibole 285
Alkaliglimmer 359
Alkalipyroxene 278, 283
Alkohol-Wasser 338
Alkohol-K J, Na J, $Co Cl_2$ 341
Allophan 404
Almandin 114, 145, 216, **289** ff., 542
Alnöit 245, 260, 274 f, 522
Aluminate 357
Alumosilikate 359
Amazonenstein 252
Ammoniumcarnallit **503**
Ammoniumoleat 540
Amphibol 97, 186, 233, 239, 259, **283** ff., 513, 543, 545
Amphibolit 526, 529, 530
Analcim 74, 274, 359, 374, 375, 395, 397, 401
Analcimbasalte 395
Anatas 62, 81, **175** f.
Andalusit 55, 62, 68, 81, **183**, 207, 375, 521, 527
Andesin 77 f., **262**
Andesin-Labrador **262**
Andradit **289** ff., 298
Anemousit 266
Anglesit 387
Anhydrit 438, 454, 458, 482 ff., 484 ff., 487 ff., 496, 497, 509
—, löslicher 483
Anhydrithartsalz 491, 494
Ankerit **452**
Anomit 442
Anorthit 9, 15, 72, 77 f., 83, 85, 87, 97, 102, 106, 117, 128, 160, **218** ff., 230, 257 f., 259, **261** ff., 266, 270, 289, 302, 521, 524, 537, 542

Anorthit-Albit **261** ff.
— Albit-Diopsid 272 ff.
— Carnegieit 102, 114, **264** ff.
— Diopsid 259, 273
— Forsterit 257
— Forsterit-SiO_2 257 f.
— Orthoklas 276
— SiO_2 257
Anorthoklas **267** f., 276 f.
Anthophyllit 186, 542
Antigorit 542
Antimon 360 ff., 369
Antimonglanz 369, 385
Antimonide 355, 360 ff.
Antiperthit 268, 277, 548
Apatit 98, 162, 209, 249 f., **253** ff., **271** f., 305, 326, 356
Apophyllit 388, 397
Aragonit 52, 55, 68, 81, 387, **442** ff., 450, 452, 548
— sulfathaltiger 443 f.
Arfvedsonit 285
Arkosen 430
Arsen 324, 360 ff.
Arsenide 325, 355. 360 ff.
Arsenit 24
Arsenkies 369
Arsenomiargyrit ($Ag_2S \cdot As_2S_3$) 370
Ascharit 498
Astrakanit 474 ff., 479 f., 484 f., 488 ff., 493, 496
Äther-Anthrachinon 347, 352
— — -Alkohol 353, 354
— — -Naphtalin 353, 354
Äthylmalonamid 533
Au 15, 508 f.
Augit 45, 97, 104, 110, 275, 278, 283, 326, 515, 540
— gemeiner s. Tonerdeaugite
Augitporphyrit 97
Auripigment 385
Aventurinfeldspate 275
Awarnit 211
Axinit 357, 527

B.

B 328, 355, 497 ff.
BCl_3, BFl_3 329
B_2O_3 327, 329, 357
Babingtonit 185
Ba im Orthoklas 326
$BaCO_3$ 402 f., 518 f.
$BaCO_3$-$CaCO_3$ 519
$BaCl_2$-$CaCl_2$-$SrCl_3$ 141
$BaCl_2$-KCl-NaCl 141
$BaCl_2$-NaCl-$SrCl_2$ 139, 141
$Ba(NO_3)_2$-$Pb(NO_3)_2$ 111
BaS-$BaO \cdot SiO_2$ 304
$BaSO_4$ 390, 392, 402 f., 445
$BaSO_4$-K_2SO_4 103
Baddeleyit **176**
Balkeneisen 210
Bandeisen 210
Barbierit **229**, 267
Barnhardtit 368
Barracanit 368
Baryumapatit 256
Baryumfeldspat 270 s. Celsian
Basalt 159, 234, 272, 525
Bastnäsit 356
Bauerit **413**
Bäumlerit s. Chlorocalcit 485
Bauxit 426
$BeO \cdot SiO_2$ 199
Benzol 65
Benzophenon 30
Bergkristall s. Quarz
Beryll 162, 327
Berzelianit 365
Beyrichit 367
Bi-Cd-Pb-Sn 153
Bimsstein 308, 415
Biotit 97, **287** ff., 442, 512, 521, 526, 542
— Hornblende-Gabbro 234
Bischofit 461, 471 ff., 482, 487 ff., 493, 500 f.
Buttersalz 111, 112, 113
Bleiglanz 385, 388, 394
Bleiglätte 384
Bleisulfantimonite 370
Bodenzeolithe 403, 406
Bolivianit 369
Boracit 59, 60, 63, 69, 111, 209, 497 ff., 504
Borate 357
Borax 327
— oktaedrischer 498
Bornit s. Buntkupfererz 368
Borolanit 224
Br 492 ff.
Br-J 350
Brauneisenstein 205, 420, 425, 426, 427
Braunspat 452
Breunnerit 452

Brewsterit 400
Bromcarnallit 113, **500** f., 503
Bromyrit 386
α-Bromzimtaldehyd 114
Bronzite **234**, **278** ff., 283, 542
Brookit 62, 81, **175** f.
Brucit 384, 442, 520
Buchit 521
Buntkupfererz 368
Bustamit **250**
Bytownit **262**

C.

CH_4 307 f., 510
CO 307 f., 310, 317 f., 320, 323
CO_2 307 ff., 310, 317 f., 320, 323, 327, 331, 510
CO_2-H_2O 331 f., 347 f.
$CO_2 \cdot 6H_2O$ 348
CO_2-J 347
CO_2-SO_2 344, 353
$CaCO_3$ 350, 411, 425, **442** ff., 450 ff., **517** ff.
—, amorphes 445; μ-, $CaCO_3$ **442** ff; 548; α-$CaCO_3$ 518 f.
$CaCO_3 \cdot 6H_2O$ 442, **445**
$CaCO_3$-$BaCO_3$ 519
$CaCO_3$-Ca_2SiO_4 523
$CaCO_3 \cdot FeCO_3$; $CaCO_3 \cdot MgCO_3$; $CaCO_3 \cdot FeCO_3 \cdot MgCO_3$; — $CaCO_3 \cdot MnCO_3$ 452
$CaCO_3$-K_2CO_3 358
$CaCO_3$-Na_2CO_3 103, 358
$CaCO_3$-Na_2CO_3-K_2CO_3 143, 360
$CaCO_3$-SiO_2 523 f.
$CaCl_2$ 60, 253, 255, 272, 327, 357
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 482, 485
$CaCl_2$-$CaFl_2$ 271
$CaCl_2$-$Ca_3(PO_4)_2$ 253 ff.
$CaCl_2$-$Ca_3(PO_4)_2$-$CaFl_2$ 271 f.
$CaCl_2$-$MgCl_2$-H_2O 481 f.
$CaCl_2$-$SrCl_2$ 118
$CaFl_2$-$CaO \cdot SiO_2$ 356
$CaFl_2$-$Ca_3(PO_4)_2$ 253 ff.
$CaFl_2$-$CeFl_3$ 356
$CaFl_2$-YFl_3 356
$CaFl_2$-Al_2O_3-Na_3AlFl_6 356
$Ca(HCO_3)_2$ 411 f.
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$-$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 90
CaO **175**, 519
$CaO \cdot Al_2O_3$; $3CaO \cdot Al_2O_3$; $3CaO \cdot 5Al_2O_3$; $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ **200** ff.
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ s. Tc-Molekül 282
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ **220**
$8CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ **220**
CaO-CO_2-SiO_2 524
CaO-CO_2-TiO_2 358
$CaO \cdot Fe_2O_3$; $2CaO \cdot Fe_2O_3$ **206** f.
$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ 116, **244** ff.
$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ **244** ff., 259
$3CaO \cdot MgO \cdot 3SiO_2$ **246**
$5CaO \cdot 2MgO \cdot 6SiO_2$ 116, **244** ff.
$8CaO \cdot 4MgO \cdot 9SiO_2$ **244** ff.
$CaO \cdot P_2O_5$; $2CaO \cdot P_2O_5$; $3CaO \cdot P_2O_5$; $4CaO \cdot P_2O_5$ 209
$3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2$ 250
$CaO \cdot SiO_2$ 58, 74, 94, 115, **191** ff., 219, 359
$CaO \cdot SiO_2$-$MnO \cdot SiO_2$ 250
$2CaO \cdot SiO_2$ 58, 63, 94, 115, 164, **191** ff., 219, 359, 522
$2CaO \cdot SiO_2$-$2Li_2O \cdot SiO_2$ 250
$2CaO \cdot SiO_2$-$2MnO \cdot SiO_2$ 250
$3CaO \cdot SiO_2$ 115 f., 129, **192** f.
$3CaO \cdot 2SiO_2$ **192** f., 259
$4CaO \cdot 3SiO_2$ 259, 305
CaS 304 f.
CaS-$CaO \cdot SiO_2$ 304
CaS-Åkermanit 304 f.
$CaSO_4$-$SrSO_4$ 111, 117
$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ 483 f.
$CaWoO_4$ 60
Calcit 52, 55, 68, 81, 301, 359, 360, 375, 379, 387, 424, **442** ff., 449 ff., 452, 502, 517 ff., 524, 525 f., 542, 548
Calcitpegmatit und -syenit 526
Calciumpermutite 423
Cancrinit 274, **300** ff., 359, 404, 420, 526
Carnallit 113, 129, 156, 453, 459, **460** f., 468, 479, 481, 482, 484 f., 487 ff., 494 ff., 497, 500 ff., 504, 506, 510, 535
Carnegieit 102, 117, 228, **229** ff., 301
— Anorthit 114, 261, 264 ff.
Cäsiumcarnallit 504
Cäsiumdouglasit 504
$CdCl_2$-NH_4Cl 339
$Cd(NO_3)_2$. 4aq-$Ca(NO_3)_2 \cdot 4aq$ 90
CdS 324, 366, 376, 379
$CeFl_3$-$CaFl_2$ 356
Celsian 196, 270
Cementit 525
Cerepidot s. Orthit **298**
Cerussit 387, 443
Chabasit 397, 399, 400, 401, 423
Chalcedon 79, 81, **164** ff., **172**

Chalkosin s. Kupferglanz 394
Chalmersit 368
Chiolith 356
Chloanthit 362, 367
Chlorapatit 162, **253** ff., 271, 305
Chlorcalciumwagnerit **253**, 271 f.
Chloridmarialith 302
Chlorit 413, 424, 442, 512, 521, 530, 539, 542, 543, 545
Chlorknallgas 319
Chlorocalcit 485
Chloronatrokalit **118**, 325
α-Chlorzimtaldehyd 114
Christobalit 57, 69, 77 ff., 79, 81, **164** ff., 190, 191, 208, 216, 219, 239, 241 f., 257 f., 328, 522
Chromdiopsid 280
Chromglaserit 156
Chromit 178
Chrysokoll 422, 426
Chrysolith 275
Cl_2 308, 310, 318, 320 f.
Cliftonit 180
Co 15
Co-Ni-As 369
Co As-Ni As 369
$CoCl_2$-Alkohol 347
Coelestin 386
Cohenit **215**
Colemanit **499**
Conchit 442, 445
Cordierit **216** ff., 521, 542
Cotunnit 386
Covellin **366**, 377, 385, 394
Cs 503 f.
Cs_2SO_4 61
Cu 15, 508 f.
$Cu-H_2$ 312
$Cu-SO_2$ 312
$Cu-CuO-Cu_2O-O_2$ 349
Cu-Pb-S; Cu-Sb-S 369
CuCl-Li-Cl 107
$CuCl_2-NH_4Cl$ 339
$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ 389
CuO 322
$CuS-Cu_2S$ 366
Cu_2S 304, **366**
Cu_2S-Ag_2S 368
$(Cu_2S)_2 \cdot FeS$; $(Cu_2S)_3 \cdot (FeS)_5$ 368
Cu_3FeS_3; Cu_5FeS_4 368
$3\,Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ 370
Cu_2Se 366
Cu_6As 362
$Cu_7(NH_4)S_4 \cdot$ 366
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ 391, 396, 436 f.
— 3aq, 1aq, 0aq 396
Cuban 368

D.

Dahllit **255**, 356, 426
Danait 369
Datolith 357
Desmin 397 ff., 400, 401
Diabas 47 f., 97. 336
Diallag 280
Diallagit 529
Diamant 51, 84, **178—183**, 322
Diaspor 426
Dimorphin 367
Dinassteine (Quarzitsteine) 165
Diopsid 9, 15, 24, 30, 33, 35, 74, 77 f., 117, 145, 190, 236, **237** ff., 240—248, 273 ff., 278 ff., 395, 521, 527, 537, 542
— Albit 273
— Albit-Anorthit 272 ff.
— Anorthit 259, 273
— Enstatit 243, 278 f.
— Forsterit 239 f.
— Forsterit-SiO_2 240 ff.
— Klinoenstatit 241 f., 278 f.
— Pseudo-Wollastonit 116 f., 237 f., 248
— SiO_2 239
Diopsidische Pyroxene 278 ff.
Dioptas 426
Diorit 234, 272
Diphenylamin 28
Disthen 62, 68, 81, 110, **183** f., 542, 543, 545
Dolomit 424, 442, **448** ff., 451, 502, 516, 520 ff., 528
Doppelspat s. Calcit
Douglasit 504, 506

E.

Eis 24, 25, 64 f., 175, 183, 408 f., 433, 437, 456, 466, 517.
Eisen 62, 66, 322, 525
Eisenglanz **173** f., 203 ff., 224, 275, 287, 289, 504, 506 f.
Eisenhydroxyde 427
Eisenkies s. Pyrit
Eisenleucit **233**
Eisennickelkies 368
Eisenorthoklas **234**, 276
Eisensalmiak 102

Eisensarcolit **298**
Eisenspat 452
Eisenspinell 100
Eisentongranat s. Almandin
Eisenvitriol 111 f.
Eiweißkristalle 424
Eläolith 74
Empressit 362
Enhydros 428
Enstatit 55, 68, 145, 160, **186** ff., 234 f., 278 ff.
Enstatit-Augite 242
Epidot 158, **297** f., 420, 527, 528, 542, 543, 545
Erdöl 430, 509, 510
Eruptivgneise 538
Erythrosiderit 507
Estrichgips 483
Eudialyt 355
Eukryptit **231** ff.

F.

Fahlerz 369
Fayalit **185** f., 235
Fe-C 215
Fe-FeS 120, 213 ff.
Fe-H_2 312
Fe-Ni 117, **209** ff.
Fe-Ni-S 215
Fe-Pt 177
$FeCO_3$ 452
$FeCl_2$ 309
$FeCl_2$-KCl-NaCl-H_2O 504 ff.
$FeCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$ 505 ff.
$FeCl_2 \cdot MgCl \cdot 8H_2O$ 505 ff.
$FeCl_2$-$MgCl_2$-KCl-H_2O 506 ff.
$FeCl_3$ 309, 506 f.
$FeCl_3$-NH_4Cl 102, 339
FeO 322
$2FeO \cdot 3Fe_2O_3$ 203
$FeO \cdot SiO_2$ 74
$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 185
Fe_2O_3-TiO_2 207
Fe_3O_4 322
FeS 304, 305, 365, 366
FeS-BaO $\cdot$ SiO_2 304
FeS-Fe 120
FeS-SnS 369
FeS-ZnS 113
FeS_2 **376** ff.
Fe_2S_3 376
Feldspat 97, 222, 287, 395, 403, 404, 406, 412, 413, 542
Feldspathornfelse 527
Feldspatvertreter 226
Ferro-Åkermanit = Justit $2CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ 261, 299
Feuerblende 369
Feuerstein 419, 428
Fl in Hornblende 326, in pegmatitischen Bildungen 328, 355
Fluokarbonate 356
Fluorapatit 162, **253** ff., 271, 305
Fluoride 388
Fluorit 162, **254** ff., 272, 327, 386
Forsterit **186—190**, 235, 239—246, 257 ff., 274, 522
— Anorthit 256
— — SiO_2 257
Forsterit-Diopsid 239 f.
Francolit 209
Fulgurite 170
Fülleisen 210
Furfuraldoxim 53

G.

Gabbro 159, 234, 272, 304
Gabbrodiorit 176
Gadolinit 30
Gangquarz 328
Gase in Salzen 509 f.
Gaylussit 452
Gehlenit 30, **219** f., 298 ff., 305
— Åkermanit 259 ff.
Geikielit **208**
Gelatine 420
Gersdorffit 369
Gips 287, 381, 386, 392, 427, 437, 439, 440, 454, 482 ff., 484 ff., 487 ff., 496, 497
Glaserit 156, 454, 467, 474 ff., 479 f., 484 f., 496
Glauberit 484 ff., 487 ff., 496
Glaubersalz 25, 46, 95, 456, 467, 473
Glaukochroit 250
Glaukodot 325, 369
Glaukophan 285 f., 542
Gletschereis 517, 532, 534
Glimmer 100, 110, 150, **286** ff., 309, 328, 398, 420, 508, 521, 537, 539, 545
Gmelinit 396
Goethit 426, 427
Gold **176** f., 429, 435, 515
Granat 96, 104, 110, 114, 145, **289—294**, 435, 515, 527, 535, 539, 542, 543, 545

Granit 159, 176, 227f., 268, 304, 413, 524
Granitpegmatit 268, 526
Graphit 51, 84, **178—183**, 322
Graphitoid 179, 182
Graphitsäure 179
Grauwacke 430
Greenockit **379**. 385
Grossular 72, 100, **220**, **289**ff., 298, 524
Grünerit 185f.
„Grünstein" 413
Guajakol-Salol 522

H.

H_2 307f., 310, 315f., 318, 322, 379, 507
HCl 308, 318, 319, 320f.
HFl 323, 327, 439
H_2S 307f., 315f., 324, 327, 510
H_2SO_4 94
$H_2SO_4 \cdot H_2O$ 94
Haarsilber 362
Hämatit 110, **173**f., 203ff., 207, 275, 375
Hardystonit $2CaO \cdot ZnO \cdot 2SiO_2$ 261
Harmotom 397, 401
Hartsalz 479, 493ff., 502
Hauptanhydrit 510
Hauptsalz 493ff.
Haüyn 404
He 313, 510
Hedenbergit 30, **236**
α-Hemipinmethylestersäure 325
Hercynit 100, **199**
Heulandit 74, 395, 397ff., 400
Hexaëdrit 210
Hexahydrit 474ff., 496
$HgBr_2$-HgJ_2-SO_2 353f.
HgJ_2 52, 56, 63, 425
HgS 324, 366, 376, **378**f.
Hiddenit 232
Holzzinn 428
Horbachit 368
Hornblende 110, 259, **283**ff., 309, 326, 540, 542, 543
— grüne und braune 284
Hornblendeandesit 283
Hornblendeglimmerandesit 234
Hornfels 521, 524
Hornsilber 386
Humboldtilit s. Melilith **299**
Humussubstanz 409, 413, 430
Hyalophan 196, **270**
Hydroleucit = Analcim 395
Hydrargillit 413, 426
Hydromagnesit 520
Hydrophan 423, 426
Hydrotroilit 426
Hydroxyapatit **255**, 305
Hypersthen 145, 186, 279f., 521

I.

Ilmenit **207**f., 249, 326
Ilsemannit 420
Ilvait 528
Imatrasteine 428
Iserin **208**

J.

J 502
J-Br 350
J-Cl 94
$J\text{-}CO_2$ 347
Jadeit 228, **231**, 542, 544
Jalpait 368
Jamesonit 370
Jodyrit 386
Justite $3RO \cdot 2SiO_2$ 261, 299

K.

$K_2\text{-}Mg\text{-}Cl_2\text{-}Br_2$ 500
$K_2\text{-}Mg\text{-}Cl_2\text{-}SO_4$ 155f.
$—H_2O$ 467ff.
$K_2\text{-}Na_2\text{-}Cl_2\text{-}SO_4\text{-}H_2O$ 466f.
$K_2\text{-}Na_2\text{-}Mg\text{-}Cl_2\text{-}SO_4\text{-}H_2O$ 470ff.
KBO_2 327
KBr-KCl 500
K_2CO_3 357, 402f.
— $CaCO_3$ 358, 360
$K_2CO_3 \cdot CaCO_3$ 358
— Na_2CO_3 143, 360
KCl 470ff.
$KCl\text{-}H_2O$ 345
$KCl\text{-}NH_4Cl$ 503
$KCl\text{-}KCl \cdot CaCl_2\text{-}NaCl$ 139
KCl-LiCl-NaCl 145
$KCl \cdot MgCl_2$ 156
$KCl \cdot MgSO_4$ 156
$KCl\text{-}MgCl_2\text{-}H_2O$ 461f.
$KCl\text{-}MgCl_2\text{-}NaCl\text{-}H_2O$ 463f.
KCl-NaCl 102, 118, 325, 416f.
$KCl\text{-}NaCl\text{-}H_2O$ 131, 457ff.
$KCl\text{-}NaCl\text{-}MnCl_2$-Mineral 325
$KCl\text{-}NaCl\text{-}BaCl_2$ 141
$KCl\text{-}NaCl\text{-}MgCl_2$ 141
$K_2CrO_4\text{-}K_2SO_4$ 117
$K_2CrO_4\text{-}Na_2CrO_4$ 156
$K_2Cr_2O_7$ 432

$K_2Cr_2O_7$-Gelatine 428
K Fl-K_2SO_4 117
$K_4Fe(CN)_6$ 111
K H Si_2O_5 372 f.
K_2HgJ_4 381
K NO_3-Tl NO_3 101
K O H-H_2O 337
K_2O 175
K_2O-Al_2O_3-SiO_2-CO_2 359 f.
K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 375 f.
α-$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ **226** f.
K_2O-CaO-CO_2 358
K_2O-CaO-CO_2-SiO_2 358, 526
K_2O-CaO-CO_2-TiO_2 358
K_2O-SiO_2-H_2O 354
K_2O-TiO_2-CO_2 357 ff.
K_2SO_4 61, 156, 402 f., 432, 433, 436 f., 470 ff.
K_2SO_4-Ag_2SO_4 117
K_2SO_4-Ba SO_4 103
K_2SO_4-K Fl 115 f.
K_2SO_4-K_2CrO_4 117
K_2SO_4-Na_2SO_4 156, 480 f.
K_2SO_4-Sr SO_4 103
$K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$ 156
K_2SiO_3 **195**, 372
$K_2SiO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$; $K_2SiO_3 \cdot H_2O$ 372 f.
K_2SiO_3-SiO_2-H_2O 354, 371 ff.
$K_2Si_2O_5$ **195**, 358, 372 f.
$K_2Si_2O_5 \cdot H_2O$ 372 f.
K_2TiO_3 357 f.
$K_2Ti_2O_5$ 357 f.
Kainit 156, 468, 479, 487 ff., 493 f., 502
Kainitit 493 ff., 504
Kaliaegirin **233**
Kaliborit 498
Kalifeldspat s. Orthoklas **222** ff.
Kaliglimmer s. Muskovit
Kalinatronfeldspat **266** ff.
Kaliophilit **226** f., 230, 266, 269 f., 296, 359, 360, 375
Kalkcancrinit **301**
Kalkeisengranat s. Andradit
Kalkgranat 100
Kalk-Magnesia-Amphibol 239
Kalkolivin **195**
Kalkspat s. Calcit
Kalksarcolit 254, **298** ff.
Kalksalze 472 f.
Kalkstein 442 f., 450, 516 ff., 524, 528
Kalktongranat s. Grossular
Kalomel 386
Kamazit **210** ff.
Kaolin 359, 403, 404, **413**, 426, 526
Kaolinit 413, 420, 426
Karbonatapatit **255**, 526
Karbonatmarialith **302**
Karbonatmejonit **302**
Karbonatnosean 526
Katapleiit 355
Kieselglas 77 f., 79, **164** ff., 313, 328, 348
Kieselsäure 410 ff., 415 ff., 425, 426
Kieserit 458, 468 ff., 471 ff., 487 ff., 493, 496, 498
Kliachit 426
Klinoenstatit 55, 68, 96, **186** ff., 216 f., 241 f., 257, 280 f.
Klinoenstatite = Enstatitaugite 242
Klinohypersthen 186
Klinozoisit **297** f., 527
Knistersalz 510
Kobaltarsenide 362
Kobaltglanz 325, 362, 369
Koenenit 398, 442, **507** f.
Kohle 427, 430
Kohlendioxyd 25, 67, 317 f., 324, 328, 334, 408 ff.
Kohlensäure 410 ff.
Kohlenstoff 176, **178** ff., 514
Kohlenwasserstoffe 310, 509 f.
Kollophan 426
Korund 93, 160, **173**, 183 ff., 199 ff., 216 f., 228, 229, 375
Korundpegmatit 173
Krennerit 367
Krugit 486, 487
Kryolith 93, **355** f.
— Al_2O_3 356
— Al_2O_3-Ca Fl_2 356
— Fluorit 356
Kryolithionit **355**
Kryptoperthit 267
Ktypeit 442, **445**
Kugeldiorit 514
Kunzit 232
Kupfer **176** f., 379, 429
Kupferglanz 62, 365, 368, 385, 394
Kupferindig s. Covellin 385
Kupferkies 368, 508
Kupfersulfantimonite 370
Kupfervitriol 113
Kupfferit 56, **186** ff.

L.

Labrador **262**, 375
Lagoriolit 298

Lamprite 42, 325, 355, **360**ff., 364ff.
Langbeinit 156, 474ff., 487ff., 494, 496
Lasurstein 271
Laterit 412f., 420, 426
Lechatelierit 170
Leifit **356**
Leim 420
Leonit 468ff., 474ff., 479f., 484f., 487ff.
Lepidokrokit 426
Lepidomelane 289
Leucit 45, 58, 60, 69, 74, 209, 223f., **225**f., 268, 336, 375f., 401, 404
Leucitgranitporphyr 224
Li in Salzen 503f.
$LiBO_2$ 327
— Li_2SiO_3 357
$LiBr$-$MgBr_2$ 107
$LiCl$-$CuCl$ 107
— NH_4Cl 339
$LiCl$-$NaCl$ 118
Li_2O 198, 199
$Li_2O \cdot Al_2O_3$ 203
$Li_2O \cdot SiO_2$ 15, 87, **198**f.
$Li_2O \cdot 2\,SiO_2$ **198**f.
$2\,Li_2O \cdot SiO_2$ 87, **198**f.
$2\,Li_4SiO_4 \cdot 2\,ZrSiO_4$ 250
Lievrit 528
Limburgit 234
Limonit 426
Lincks Mischsalz 449, 452
Linnéit 364
Luparit 224
Loeweit 474ff., 484f., 487f., 494, 496
Lublinit 442, **445**
Lutecit 172

M.

Magnesiatongranat s. Pyrop
Magnesioferrit 206
Magnesit 387, 448ff., 450ff., 502, 526
Magnetit 62, 100, 110, 119, 174, **203**ff., 208, 251, 322, 394, 504, 525
Magnetkies **213**f., 368, **376**f., 384, 394, 504, 525
Manganandalusit 521
Manganblende 384
Manganosit **197**
Manganspat 452
Mangantongranat s. Spessartin
Manganwiesenerz 425
Marialith **302**f.
Markasit 55, 68, 110, 215, 325, 367, **376**ff., **378**
Marmor 516, 523
Martit 203
Maucherit 361
Meerwasser und M.-Salze 419, 442, **444**, 450, 453, 454, 455, 472, 477, 487f., 502, 503, 508f.
Mejonit **302**f.
Melanit 100, **289**
Melanitsyenit 224
Melaphyr 97
Melilith 30, 245, 259, 274f., 289, **298**ff., 305, 526
Melnikowit 426
Merrillit 209
Metaheulandit 398
Metallkarbonyle 180, 525
Metazinnabarit 367, **378**f.
Meteoreisen 117, 120, 176, **209**ff.
Meteorsteine 190
$MgBr_2 \cdot 6\,H_2O$-$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ 500
$MgBr_2$-$LiCl$ 107
$MgCO_3$ 518f., 520
$MgCl_2$ 60, 327
$MgCl \cdot 4\,H_2O$ 481f.
$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ 468
MgO 174f.
$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 281ff. s. Ts-Molekül 283
$MgO \cdot SiO_2$ 76, 77f., **186—190**
α'-$MgO \cdot SiO_2$ [1]) s. Enstatit; β'-$MgO \cdot SiO_2$ **186**ff.
γ'-$MgO \cdot SiO_2$ s. Kupfferit
$MgO \cdot SiO_2$ — $MnO \cdot SiO_2$ 114, 149
$2\,MgO \cdot SiO_2$ 71, 76, **186—189**
$MgO \cdot TiO_2$ 208
MgS 304
$MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$ 468ff., 473ff.
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 470ff., 473ff.
Miargyrit **369**f.
Mikroklin 68, 74, 77f., 190, **224**f., 267, 516, 542
Mikroklinperthit 267, 275
Mikropegmatit 227f., 264
Mikroperthit 267
Millerit 367, 368, 384
Mimetesit 254, **256**
$MnO \cdot SiO_2$ 74, **196**f.
$MnO \cdot SiO_2$-$MnO \cdot TiO_2$ 250f.
$2\,MnO \cdot SiO_2$ **196**f.
MnS 304

[1]) α-$MgO \cdot SiO_2$ s. Forsterit, vgl. S. 186

MnS-MnO • SiO_2 304
Monazit 250
Monticellit 116, **244**, **245**f., 274f., 522
Monticellit-Alnöit 274f., 395
Moosgold 362
Mooskupfer 362
Moostorf 418
Muskovit **287**ff., 375, 542
Mylonite 538, 540
Myrmekit 264

N.

N_2 307f., 310, 318, 321, 510
NH_3 307f., 321, 502f.
NH_4Cl 183, 307f., 309, 324, 338f., 390f., 503
NH_4Cl-$CdCl_2$ 339
— — $CuCl_2$ 339
— — $FeCl_3$ 100, 339
— — LiCl 339
— — $PbCl_2$ 339
— — $ZnCl_2$ 339
NH_4Fl 309
NH_4NO_3 59, 64
$(NH_4)_2S$ 366f.
$NaBO_3$ 327
— Na_2SiO_3 357
$Na_2B_4O_7$ 376, 498
NaBr-NaCl-H_2O 500f.
NaBr-NaCl-NaCl-NaJ 114
Na(Br,Cl) • 2 H_2O 500
Na_2CO_3 357f.
Na_2CO_3-$CaCO_3$ 103, 358
Na_2CO_3 • $CaCO_3$ 358f.
Na_2CO_3-K_2CO_3 360
Na_2CO_3-K_2CO_3-$CaCO_3$ 360
Na_2CO_3-Na_2CO_3 • $CaCO_3$ 143, 358
Na_2CO_3-Na_2Cl_2-$CaCO_3$ 360
NaCl 15, 36, 391, 453
NaCl-H_2O 345
NaCl • 2 H_2O 457
NaCl-KCl 118, 325, 416
NaCl-KCl-H_2O 131, 457ff.
NaCl-LiCl 118
NaCl-NaFl-Na_2SO_4 127
$NaClO_3$ 432
Na_2CrO_4-Na_2SO_4 117
Na_2CrO_4 • 10 H_2O 24
NaFl-$AlFl_3$ 355
NaFl-Na_2SO_4 127
Na_2MoO_4 36
Na_2MoO_4-Na_2SO_4 117
Na_2MoO_4-Na_2WoO_4 117
Na_2MoO_4-Na_2WoO_4-Na_2SO_4 146
$NaNO_3$ 439
Na_2O 175
Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2-SiO_2 360
Na_2O-CO_2-TiO_2 357ff.
Na_2O-CaO-CO_2 358
Na_2O-CaO-CO_2-SiO_2 358
Na_2O-CaO-CO_2-TiO_2 358
Na_2SO_4 15, 36, 95, 336f.
Na_2SO_4 • 10 H_2O 95, 336f., 456
Na_2SO_4-H_2O 336f.
Na_2SO_4-Na_2CrO_4 117
Na_2SO_4-Na_2CrO_4-H_2O 112
Na_2SO_4-Na_2MoO_4 117
Na_2SO_4-Na_2WoO_4 117
$Na_2S_2O_3$ • 5 H_2O 95, 376, 456
Na_2SiO_3 29, 74, 195, 228, 358
$Na_2Si_2O_5$ 195
Na_4SiO_4 195
$Na_2Ti_2O_5$ 357f.
$Na_8Ti_5O_{14}$ 357f.
Na_2WoO_4 55, 60, 109, 165, 365
Na_2WoO_4-Na_2MoO_4 117
Na_2WoO_4-Na_2SO_4 117
Natrolith 74, 375, 395, 398, 407
Natrolithschiefer 528
Natronanorthit s. Carnegieit
Natronleucit 228, 268, 274, 375
Natronorthoklas 229, **267**
Natronsarkolit 274, **298**ff.
Naumannit 365
Nephelin 8, 87, 102, 117, **229**ff., 266, 268f., 274f., 296, 300ff., 359, 375f., 395, 404, 526, 544
Nephelin-Anorthit 117, 261, 264ff.
— $CaCO_3$ 301
— Kaliophilit 268ff., 298
Nephelinhydrat 395
Nephelin-Cancrinitsyenite 302, 526
Nephelinit 231, 375
Nephelinsyenit mit Villaumit 355
Ni 15, 62, 211
Ni-H_2 312
Ni-Co-As 369
Ni-Fe 117, **209**ff.
Ni-NiS 215
Nickeleisen 212
Nigrin 208
NiS 304
$NiSO_4$-H_2O 52
Nordmarkit 224

Norit 304, 529
Nosean 271, 526

O.

O_8 307, 320f.
Obsidian 307, 318, 319, 415
Ocker 421
Oldhamit 305
Oligoklas **262**, 375
— -Andesin **262**
Olivin 89, 97, 106, 178, 186, 190, 234, **235**, 242, 258f., 274f., 288, 327, 542
Olivingabbro 177
Omphacit 542
Opal 420, 421, 422, 426
Ophicalcit 522
Orthit 297, **298**
Orthoklas 26, 68, 77, 78, 79, 85, 110, 145, 190, **222**f., **224**, 225, 227, 264, 266, 268, 270, 275, 276f., 326, 327, 359, 374, 375f., 395, 542, 545
Orthoklas-Albit 109, 110, 267f.
— -Anorthit 276f.
Ortstein 426
Ottrelith 540, 543, 545
Oxydmejonit ($3\,CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaO$) 303

P.

P 325, 326
PCl_5 356
P_2O_5 209
Pandermit 499
Paragonit 542
Parisit 356
$PbBr_2$-$PbCl_2$-PbJ_2 138
$PbCl_2$-HCl 381
$PbCl_2$-NH_4Cl 339
$PbCO_3$ 443
$PbCrO_4$ 117
PbJ_2 425
$PbMoO_4$ 117
$Pb(NO_3)_2$-$Ba(NO_3)_2$ 111
$Pb_3(RO_4)_2 \cdot PbO$ 256
— $\cdot 5\,PbO$ 256
$3\,Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ 256
$3\,Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbFl_2$ 254, **256**
PbS 304, 385
— Ag_2S 369
— FeS, Cu_2S, PbTe 369
— Sb_2S_3 369f.
$PbSO_4$ 117
$PbWoO_4$ 117
Pd 15
Pechstein 314, 439
Pegmatit 227, 303, 326, 328, 330, 332, 354, 356
Pegmatitanhydrit 502
Pegmatitquarz 70, 328
Pektolith 375f.
Penta-(-Calcium-)Sulfat 484ff., 497
Pentlandit 368
Peridotit 177, 178, 234
Periklas **174**f., 199, 216, 520
Perlit 318, 525
Permutite 403, 406f., 423
Perowskit 97, **209**, 249, 326, 358, 524
Perthit 267, 268, 276f.
Petalit **231**ff.
Petroleum s. Erdöl 509
Phacellit s. Kaliophilit
Phenakit 162, **198**
Phengit **289**
Phenol-H_2O 117
Phillipsit 400
Phlogopit **289**
Phonolith mit Analcim 395
Phyllite 540
Piemontit 298
Pinnoit 498
Pirssonit 452
Pisolithe 445
Pistazit **298**
Plagioklas 35, 97, 104, 105f., 145, 159, **262**ff., 266, 268, 270, 272 273f., 276f., 303, 515, 521, 536f., 542, 543, 545
Plagioklas-Diopsid-Hornfelse 521
„ -Hypersthen-Hornfelse 521
Plagionit 370
Platin 77f., 176ff.
Plessit **210**ff.
Polyargyrit 369f.
Polybasit 369f.
Polyhalit 484ff., 487ff., 493, 496
Polzenit 275
Porphyr 222
Porphyroide 268
Predazzit 520
Prehnit 527, 528
Propylalkohol-Wasser 338
Propylit 413
Proustit **369**f.
Pseudobrookit **207**
Pseudo-Eukryptit 24, **232**f.
Pseudoklase 428
Pseudo-Leucit 224, **268**

Pseudo-Nephelin **268**
Pseudostalaktiten 428
Pseudo-Wollastonit 70, 77f., 116, 160, **192**ff., 218, 238ff., 244ff., 357, 520
— — -Diopsid 116f., 159, **238**ff., 248
— — -Åkermanit 246
Psilomelan 425
Pt 15
Pt-Fe 177
Pyrargyrit **369**f.
Pyrit 55, 68, 110, 215, 325, 365, 366, 367, **376**ff., 378f., 384, 394, 426, 504, 525
Pyromorphit 254, **256**
Pyrop 114, 145, **289**ff., 542
Pyrophanit **209**, 251
Pyrophyllit 375
Pyroxen 97, 186, **234**f.; **240**f., 258f., 275, 278ff., 289, 513, 543, 545
Pyroxen-Andesit 234, 283

Q.

Quarz 26, 40, 45, 51, 57, 58, 59, 60, 63, 70ff., 74, 77ff., 79, 81, 89, 97, 100, 160, **164**ff., 227, 229, 264, 289, 309, 323, 327, 328, 348, 365, 374, **375**, 403, 408, 417, 424, 426, 439, 522ff., 538ff., 542, 543, 545
Quarzdiorit 304
Quarz-Feldspat-Eutektikum 89, **227**f.
Quarz-Orthoklas 227
Quarzin 172
Quarzit-(Dinas-)Steine 165
Quarzit 514, 521
Quarzmylonit 538
Quarzporphyr 227, 525
Quecksilber 394

R.

Rammelsbergit 367
Rb in Salzen 503f.
Rb_2SO_4 61
Reichardtit 474ff., 489ff., 494
Retortengraphit 179
Retortenkohle 179
Rhabdit 215
Rhodonit **196**f., 236, 250
Riebeckit 185, 283, 527
Rinneit **504**ff.
Rogenstein 427
Roheisen 525
Rohstein der Hütten 303, 415
Rotbleierz 387
Roteisenstein 205
Rotnickelkies 362, 369
Rubidiumalaun 504
Rubidiumcarnallit 504
Rubidiumkainit 504
Rubidiumdouglasit 504
Rubinglas 416
Rutil 62, 81, 100, 110, **175**f., 207, 249, 287, 326, 542

S.

SO_2 308f., 310, 318, 320, 323, 324
SO_2-CO_2 344, 353
SO_2-$HgBr_2$-HgJ_2 353f.
SO_3 309, 310
SO_3-H_2O 94
Safflorit 367
Salicylsäure-Wasser 215
Salmiak 322, **324**
Salol 8, 30, 522
Salzton 454, 502, 509, 510
Sandstein 521ff., 527
Sanidin **222**ff., 527
Sanidinit 527
Saussurit 412
Sb 15
Sb-S 363, 369
Sb_2S_3-Ag_2S, PbS 369f.
Sb_2S_3-SnS 370
Schieferton 423, 428
Schlacken, technische 259ff.
Schoenit 470ff., 484f., 489ff., 494
Schreibersit **216**
Schriftgranit 70, 227, 264, 328
Schungit 179
Schwefel 64, 81, 84, 309, 310, 315f., 320, 322, 323f., 325, 360ff., 369, 376, 416
Schwerspat 386, 392
See-Erze 418, 426
Selenide 325, 355
Sellait 386
Sericit 289, 412, 424, 542
Serpentin 394, 413, 522, 530, 542
$SiFl_4$ 323
SiO_2-Carbonate 357ff.
SiO_2-Orthoklas 227
$SiO_2 \cdot P_2O_5$; $2SiO_2 \cdot P_2O_5$; $3SiO_2 \cdot P_2O_5$ 196
Siderit 452
Silberglanz 62, 365, 368, 385
Silicylphosphate 196

Sillimanit 55, 62, 68, 81, 160, 183ff., 216f., 228, 514, 521, 527, 542
Silvialith 303
Skapolith **302**f., 404, 527
— Diopsid-Hornfels 521
Skarngesteine 303, 528
Skolezit 397, 400, 401
Sn S-Fe S 369
Sn S-Sb_2S_3 370
Sodalith **271**, 359, 404, 416
Sodalithartige Umsetzungsprodukte 405
Speiskobalt 361f., 367
Spessartin 114, 145, **289**ff.
Spinell 30, 175, **199**f., 216, **251**, 252, 257f., 305, 327, 375, 542
Spinellide 97
Spodiosit 254
Spodumen **231**ff.
Sporogelit 426
Sprödglimmer 549
Spurrit 523
$SrCO_3$ 518f.
$SrCl_2$-$CaCl_2$ 118
$SrSO_4$-$CaSO_4$ 111, 117
$SrSO_4$-K_2SO_4 103
Stassfurtit 498
Staurolith 110, 542, 543, 545
Steinsalz 101, 434f., 437, 441, 445ff., 458, 463, 467, 470ff., 487ff., 490ff., 500f., 504, 538f.
— blaues 416, 510
Stephanit 369
Stromeyerit 368
Strontianit 387, **519**
Strontiumapatit 256
Stuckgips 483
Sulfatapatit **255**
Sulfatcancrinit **300**
Sulfatmarialith **302**
Sulfatmejonit **302**
Sulfide 325, 355, 376, 384f., 388
Sulfid-Silikatschmelzen **303**ff.
— — Spinellschmelzen **305**, 415
Sulfoantimonite 369
Sulfoarsenite 369
Sulfoborit 498
Sulfosalze 355, 360, 369ff.
Syenit 222, 234
Sylvanit 367
Sylvin 101, 454, 458, 461, 467, 482, 487ff., 497, 500, 502, 503, 513
Sylvinit 458, 494
Syngenit 484ff., 487ff., 497
Syntagmatit ($CaO \cdot 2\,MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$) 285f.

T.

Tachhydrit 129, 477, **481**f., 484ff., 494, 497, 500, 504, 507, 513
Taenit **210**ff.
Talk 545
Talkschiefer 528
Tc-Molekül ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) 282, 285
Telluride 355
Tephroit **196**f., 250
Terra rossa 426
Tesseralkies 364
Thanit = sekundäre Kainitgesteine 493
Thenardit 467, 474ff., 484f.
Thuringit 528
TiO_2 100, 326, 357ff.
Ti_2O_3 100
Tinkal 498
Titanate 357
Titanaugit 100
Titanit 97, **249**
Titanomagnetit 208
Tl in Salzen 503f.
$TlNO_3$-KNO_3 101
Ton 413, 418, 420, 421, 422, 423, 424, 426, 487
Tongesteine 425, 430
Tonerdeaugite 150, 259, 278f., **280**ff.
Tonerdegel 404ff.
Tonschiefer 423, 521ff., 530
Topas 100
Trachyt 224, 234
Tremolit **243**, 283, 285f., 287, 524
Tricalciumsilikat **192**f., 195
Tridymit 51, 55, 60, 63, 69, **164**ff., 191, 194, 209, 216, 219, 239, 241, 257f., 365, 375, 426, 522
Troilit 120, 214
Ts-Molekül ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) 281ff., 285
Türkis 425
Turmalin 100, 104, 110, 158, **294**ff., 298, 357, 515

U.

Ullmanit 369
Ultramarin 416
Uralit 283

V.

V im Augit 326
V_2O_5 221, 425
Vanadinit 254, **256**
Vanthoffit 474ff., 494, 496
Vaterit **442**ff., 449, 452, 548
Velardeñit **219**, 298ff.
Vesuvian 528
Villaumit 355
Viridin 521
Vitrophyr 169, 439
Voelckerit 209, **255**f., 271

W.

Wagnerit **255**
Wasser **328**ff., 334f., 336, 348, 396, 408ff., 536, 539, 540, 549
Wasserdampf 307f., 309, 317f., 320f., 322, 323f., 327, 328, 335
Wassergas 318, 320
Wasserglas (nach BARUS) 314, 415
Websterit 529
Whitneyit 362
Wiesenerze 421, 427
Wismut 24, 25, **177**
Wismutglanz 385
Witherit 69, 209, 387, **519**
Wolfachit 369
Wolframit 162
Wolfsbergit 370
Wollastonit 70f., 77f., 116, 160, **191—195**, 218ff., 237ff., 244—248, 281, 357, 359, 520, 523f., 537, 542
WOOD'sches Metall 153
WoO_3 109, 165, 221f., 327
Wulfenit 394
Wurtzit 54, 164, 365, 366, 367, **378**f., 385, 388

X.

Xanthokon 370
Xenotim 250

Y.

YFl_3-$CaFl_2$ 356
Yttrofluorit **356**

Z.

Zelsian s. Celsian 270
Zementit 215, 525
Zeòlithe 287, 375f., 388, **395**ff., 404, 406, 420, 441, 442, 508, 528
Zinckenit 370
Zinkblende 54, 111, 113, 164, 365, 366, 367, **378**f., 385, 388, 394, 435
Zinnober 367, **378**f., 385
Zinnstein 162, 413
Zirkon 97, **195**f., 326, 327
Zn 15
$ZnCl_2$-NH_4Cl 339
$ZnO \cdot SiO_2$ 74
$2\,ZnO \cdot SiO_2$ 74
ZnS 304, 324, **365**f., 376, **378**f.
ZnS-FeS 113
Zoisit **297**f., 542, 543, 545
$ZrO_2 \cdot SiO_2$ 97, **195**f., 326
ZrO_2 326

Systematische Petrographie auf genetischer Grundlage von **Dr. W. Hommel**, Dozent an der Bergakademie in Clausthal. Band I: **Das System.** Mit 5 Tafeln und 4 Textfiguren.
Geheftet 9,9

Petrographisches Praktikum von **Professor Dr. Reinhold Reinisch**, Privatdozent an der Universität Leipzig.
Erster Teil: **Gesteinsbildende Mineralien.** Dritte erweiterte Auflage. Mit 96 Texfig. und 5 Tabellen. Gebunden 5,1
Zweiter Teil: **Gesteine.** Dritte, umgearbeitete Auflage.
Gebunden 8,1

Beiträge zur chemischen Petrographie von **Professor Dr. A. Osann.**
Dritter Teil: **Analysen von Eruptivgesteinen und kristallinen Schiefern aus den Jahren 1900—1909.** Mit einem Anhang: **Analysen isolierter Gemengteile.** Geheftet 30

Lehrbuch der Mineralogie von **Professor Dr. Paul Niggli.** Mit 560 Textfiguren. Geheftet 15

Praktikum der experimentellen Mineralogie mit Berücksichtigung der kristallographischen und chemischen Grenzgebiete von **Dr. Ernst Sommerfeldt**, Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen. Gebunden 4,8

Gesteins- und Mineralprovinzen von **Prof. Dr. Paul Niggli.**
Band I: **Einführung, Zielsetzung, Chemismus der Eruptivgesteine, insbesondere der Lamprophyre** von **Prof. Dr. Niggli** und **Privatdozent Dr. P. J. Beger.** Mit zahlr. Textfiguren. Unter der Presse.

Die obigen Preise sind die Grundzahlen, die mit der jeweils gültigen Schlüsselzahl — Mitte Dezember 1922: 400 — multipliziert die Verkaufspreise ergeben. Schlüsselzahl und Grundzahlen für gebundene Exemplare sind freibleibend. Für das Ausland tritt der vorgeschriebene Valutazuschlag hinzu.

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35

Die Minerale des Harzes. Eine auf fremden und eigenen Beobachtungen beruhende Zusammenstellung der von unserm heimischen Gebirge bekannt gewordenen Minerale und Gesteinsarten von **Dr. Otto Luedecke**, Professor an der Universität Halle a. S. Mit einem Atlas von 27 Tafeln und einer Karte. Geheftet 60

Leitfaden der Kristallographie von **Geh. Hofrat Prof. Dr. J. Beckenkamp**, Direktor des mineralog.-geologischen Instituts der Universität Würzburg. Mit zahlr. Textfiguren. Geheftet 15

Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle von **Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Rinne.** Mit einer Zeichnung von A. Dürer und 203 Textabbildungen. 2. u. 3. Auflage. Gebunden 5,1

Geometrische Kristallographie des Diskontinuums von **Prof. Dr. Paul Niggli.** Etwa 500 Seiten mit 200 Textabbildungen. Geheftet 30

Die Anwendung der stereographischen Projektion bei kristallographischen Untersuchungen von **Prof. Dr. H. E. Boeke.** Mit 57 Textabbildungen und einer lith. Tafel. Gebunden 2,7

Die gnomonische Projektion in ihrer Anwendung auf kristallographische Aufgaben von **Prof. Dr. H. E. Boeke.** Mit 49 Textfiguren. Gebunden 3,6

Die obigen Preise sind die Grundzahlen, die mit der jeweils gültigen Schlüsselzahl — Mitte Dezember 1922: 400 — multipliziert die Verkaufspreise ergeben. Schlüsselzahl und Grundzahl für gebundene Exemplare sind freibleibend. Für das Ausland tritt der vorgeschriebene Valutazuschlag hinzu.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei

Die 32 kristallographischen Symmetrieklassen und ihre einfachen Formen von **Dr. E. A. Wülfing**, o. Professor der Mineralogie und Petrographie an der Universität Heidelberg. Mit 8 Tafeln und 260 Textfig. Zweite vollständig umgestaltete und erweiterte Auflage. Geheftet 4,5

Statische und kinetische Kristalltheorien von **Geh. Hofrat Professor Dr. J. Beckenkamp**, Direktor des mineralog.-geolog. Institutes der Universität Würzburg.

Erster Teil: **Geometrische Eigenschaften der Kristalle und deren Veranschaulichung durch geometrische Strukturbilder.** Mit 303 Textabb. Geheftet 9,6

Zweiter Teil: **Theorie der Ausbreitung der Energie in Kristallen durch Strahlung (Kristalloptik) und Veranschaulichung der optischen Eigenschaften der kristallisierten Kieselsäure durch statische Strukturbilder.** Mit 487 Textfig. und 7 Stereoskopbildern. Geheftet 31,8

Die Struktur der Kristalle von **Prof. Dr. A. Schönflies.** Mit vielen Textabbildungen. Unter der Presse.

Über die Grundlagen und Methoden der Biostratigraphie von **Prof. Dr. Wedekind.** Mit zahlreichen Textabbildgn. Geheftet 3,3

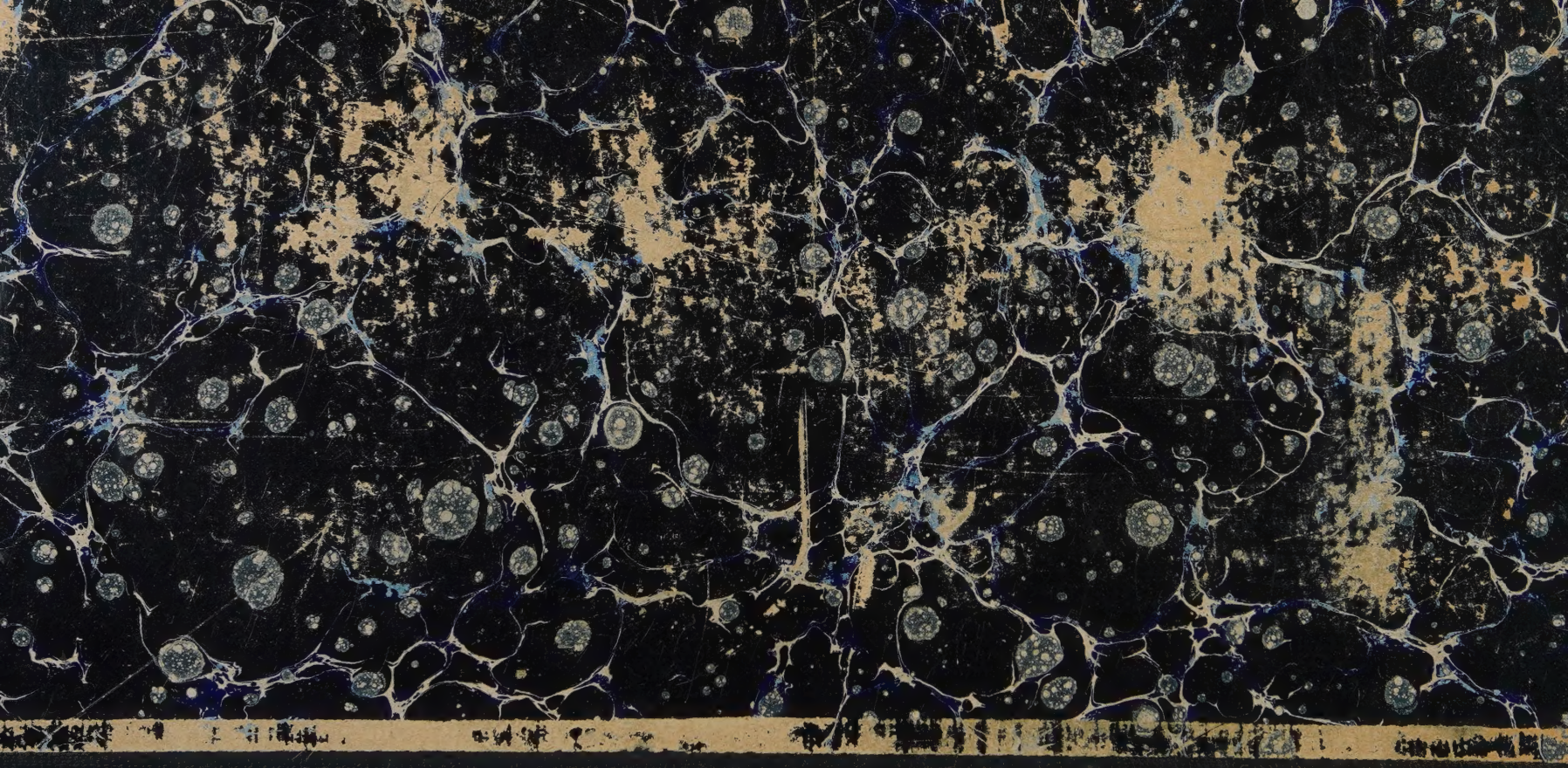
Phytopaläontologie und Geologie von **Prof. Dr. W. Deecke.** Geheftet 2,25

Grundzüge einer Physioklimatologie der Festländer von **Dr. Wilh. R. Eckardt.** Mit 17 Textfiguren. Geheftet 3,6

Die obigen Preise sind die Grundzahlen, die mit der jeweils gültigen Schlüsselzahl — Mitte Dezember 1922: 400 — multipliziert die Verkaufspreise ergeben. Schlüsselzahl und Grundzahl für gebundene Exemplare sind freibleibend. Für das Ausland tritt der vorgeschriebene Valutazuschlag hinzu.

552.02 B67
a39001 007052205b

G.E.STECHERT&Co



S0-ELG-590